Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

173. BAND, 1. HEFT

VORTRÄGE
DES INTERNATIONALEN POLAROGRAPHISCHEN KOLLOQUIUMS
VOM 22. BIS 24. OKTOBER 1958 IN BONN

MIT 60 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. FEBRUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

173. BAND

MIT 137 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 173. Bandes

Originalabhandlungen

Vorwort zum Internationalen Polarographischen Kolloquium 1

Amin, A. M., H. Khalifa and A. S. Moustafa, Solochrome Green V as a New Analytical Reagent. With 8 Figures in the Text 138

Babatschew, G. N., Schnelle Methoden zur Bestimmung der Hauptelemente in den Konzentraten und Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 121

Balle-Helaers, E., Index Glycoprotéinique ou Rapport de la Polaroactivité des Séromucoides et des Alpha Globulines. Avec 2 Figures dans le Texte . 105

Barker, G. C., and A. W. Gardner, Pulse Polarography 79

Bartušek, M., Die direkte jodometrische Bestimmung von Hydroxylamin . . 193

Becker, M., und H. Strehlow, Über die polarographische Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit undissoziierter Säuren aus Säureanion und damit direkt reagierenden Protonendonatoren 100

Berg, H., Polarographische Bestimmung von sekundären β-Oxyäthylaminen in Amingemischen 58

Berg, H., Die polarographische Bestimmung der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen mittels Palladiumsol-Wasserstoff. Mit 4 Textabbildungen 95

Bode, H., und E. Hettwer, Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Tellurs mit SO_2 aus salzsauren Lösungen 285

Büchler, W., Die Anwendung der Polarographie in der industriellen Praxis. Mit 2 Textabbildungen 17

Coufalík, F., und M. Svach, Die Trennung des Rhodiums von Platin mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Mit 1 Textabbildung 113

Csapo, F., und H. Repetschnig, Die Bestimmung des Germaniums in hochprozentigen Materialien 273

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part VIII. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(5-, 6-, and 8-Sulfonaphthylazo)1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acids. With 9 Figures in the Text 369

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part IX. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(4-Sulfo-2-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid and 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid. With 6 Figures in the Text 377

Dedek, W., Der Aufschluß von Radiumsulfat mit Ionenaustauschharzen und die Abtrennung des Radiums D und Poloniums vom Radium. Mit 12 Textabbildungen 399

Doppelfeld, R., Untersuchungen über polarographische Maxima 98

Elbel, A.-W., Tastpolarographie. Mit 5 Textabbildungen 70

Gierst, L., The Influence of the Structure of the Double Layer on the Morphology of the Polarographic Curves 93

Grasshoff, K., und H. Hahn, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. II. Mitteilung. Über eine polarographische Methode zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen. Mit 7 Textabbildungen 198

Gregorowicz, Z., und F. Buhl, Quecksilber(II)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator. Bestimmung von Cyanid- und Quecksilber(II)-ionen . 115

Gregorowicz, Z., und J. Stoch, Quecksilber(I)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator. Bestimmung von Chlorid-, Bromid- und Quecksilber(I)-ionen. Mit 2 Textabbildungen 383

Greuter, E., Aufbau und Wirkungsweise des Polarecords 88

Seite

Grubitsch, H., K. Halvorsen und G. Schindler, Über die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns. Reduktion des Molybdations im Silberreduktor. Mit 1 Textabbildung 414
Hahn, H., und K. Grasshoff, Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure. Mit 7 Textabbildungen 29
Herrmann, M., Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen 21
Heyrovský, A., Mercurimetrische Titrationen von aromatischen Borverbindungen. Ein Beitrag zur Reaktion der aromatischen Borderivate mit Quecksilberionen. Mit 4 Textabbildungen 301
Hills, G. J., and J. E. Oxley, The Theory and Practice of Polarography in Melts. With 6 Figures in the Text 5
Hockwin, O., Die Beeinflussung des Sauerstoffverbrauches der Augenlinse durch chemische und physikalische Einwirkungen 108
Holleck, L., und B. Kastenning, Untersuchungen am polarographischen Einzeltropfen zur Aufklärung von Elektrodenmechanismen 100
Hübsch, H.†, und K. Nehring, Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach den Methoden von Kjeldahl und Dumas 278
Jäckel, Th., Die Verzerrung bei mit R,C-Schaltungen gewonnenen polarographischen Derivationskurven. Mit 6 Textabbildungen 59
Kane, P. O., The Polarography of Amidines 50
Konopicky, K., und W. Schmidt, Erweiterte Möglichkeiten der Flammenphotometrie. Mit 10 Textabbildungen 358
Korkisch, J., und P. Antal, Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium in Silicatgesteinen, Sedimenten und anderen Materialien nach vorangehender Anreicherung des Thoriums mittels Ionenaustausches. Mit 2 Textabbildungen 126
Kuntze, A., Tintenschreiberpolarographen 88
Laub, H., Trennung verschiedener Anionen durch Papierchromatographie. Mit 1 Textabbildung 208
Mann, S., Bestimmung von DPN in Ionenaustauscherfraktionen 111
Mann, S., Polarographie einer Sulfoniumverbindung 112
Neumann, H. G., Sauerstoffbestimmung im Kammerwasser des Auges . . . 109
Nürnberg, H. W., Über Untersuchungen zur Katalyse der Wasserstoffabscheidung durch organische Stickstoffbasen an der Quecksilberkathode 99
Nygård, B., Polarographische Untersuchungen von Dithio- und Diselendicarbonsäuren 112
Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part V. Back Titration Procedures for the Determination of Aluminium, Zirconium, and Thorium with Iron(III) Solution and 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid as Indicator 195
Parker, W. J., Some Recent Developments and Applications of Polarography in Great Britain 88
Räker, K. O., Die Bestimmung von Zink und Kupfer in biologischem Material 57
Räker, K. O., Die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure 102
Reynolds, G. F., The Polarography of Aluminium. With 3 Figures in the Text 24
Reynolds, G. F., Oscillographic Polarography. With 3 Figures in the Text . 65
Schmidt, H., Wechselstrom- und Square-Wave-Polarographie. Mit 4 Textabbildungen 73
Schöber, G., und V. Gutmann, Die Polarographie in wasserfreiem Äthylendiamin 2
Schwabe, K., und H. Jehring, Wechselstrompolarographie organischer Verbindungen und Lösungsmitteleinfluß. Mit 12 Textabbildungen 36
Seibold, M., Die kombinierte Verwendung von Ionenaustauschern zur Vorbehandlung des Serums bei der Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin-R 388
Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra, Mechanism of Oxidation by Cerate-Chromate Reagent 395
Singh, B., S. S. Sahota and M. S. Mankotia, Complexometric Estimation of Ferric Iron 275

Seite

Stackelberg, M. von, Die Grundlagen der Polarographie 89
Stackelberg, M. von, Der Rückdruck des Quecksilbertropfens als Fehlerquelle bei polarographischen Analysen. Mit 1 Textabbildung 90
Sturm, F. von, Anwendbarkeitsgrenzen der polarographischen Methode in der anorganischen Analyse. Mit 3 Textabbildungen 11
Suryanarayana, M., and G. Gopala Rao, Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V). Part II. Titration with Potassium Dichromate using Diphenyl Benzidine and N-Phenylanthranilic Acid as Indicators. A study in Redox Indicator Mechanisms 353
Tirouflet, J., et E. Laviron, La Séparation des Composés Analogues ou Isomères en Polarographie Classique et en Oscillopolarographie. Avec 2 Figures dans le Texte 43
Umland, F., W. Hoffmann und K.-U. Meckenstock, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. VI. Untersuchungen über die Oxinatokomplexe von Beryllium, Strontium und Barium. Mit 9 Textabbildungen 211
Vianello, E., Einfluß der Geschwindigkeit der Spannungsänderung in der oscillographischen Polarographie 88
Vielstich, W., Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode . 84
Wagner, H., Untersuchungen über die katalytische Welle des Chinonderivates Bayer E 39 99
Will, F. G., und C. A. Knorr, Oscillographische Bestimmung der auf Elektrodenoberflächen adsorbierten reduzierbaren und oxydierbaren Stoffe . . 87
Ziegler, M., H. Sbrzesny und O. Glemser, Die Extraktion des Silbers als Tri-n-butylammonium-silbersaccharinat 411

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (G. P. Mitchell, G. Orme und F. Farrell; O. E. Clinton) 148
Quantitative IR-Analyse (J. A. Perry) 149
Analytische Anwendung der IR-Absorptionsspektren von 15—35 μ (Caesiumbromid-Gebiet) F. F. Bentley und E. F. Wolfarth) 149
Arbeitsweisen und Eigenarten der Analysenmethoden mit „Differentialwanderung" (H. H. Strain) 149
Chromatographie (E. Vámos; G. L. Reed und H. Irving; E. A. Peterson und H. A. Sober) 149
Gaschromatographie (F. Eckhardt und H.-O. Heinze; E. Bayer; F. G. Stanford) 150
Papierchromatographie (G. Zweig; A. R. Neurath und F. Frič; B. Keil) . . 151
Nachweis einiger Anionen und Kationen in Gemischen auf Agargel (B. D. Jain und S. P. Singhal) 151
Untersuchungen über Diffusionsanalysen von Ionen in Gelen (M. Antelman, D. Eby und G. B. Kauffman) 152
Papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennungen (H. J. McDonald, L. P. Ribeiro und L. J. Banaszak) 152
Papierelektrophorese (H. Peeters, P. Vuylsteke und R. Noë; H. Peeters, P. Vuylsteke und R. Noë; Z. Pučar und Z. Jakovac; Z. Pučar). Mit 1 Textabbildung 153
Potentiometrische Titration von Legierungen (D. R. W. McLarren; C. N. Reilley, N. D. Cooke und N. H. Furman; H. H. Willard und F. Fenrick) 153
Acidimetrische (potentiometrische) Titration von Metallacetaten mit Perchlorsäure in Eisessig (A. T. Casey und K. Starke) 154
Potentiometrische p_H-Bestimmungen mit dem Heyrovsky-Polarographen (E. Macovschi und D. Motet-Grigoraş) 154

Seite

Coulometrie (M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher; W. D. Shults und P. F. Thomason; L. G. Farrer, P. F. Thomason und M. T. Kelley; M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher; A. J. Bard und J. J. Lingane) 154
Polarographie (R. C. Rooney; C. A. Streuli und W. D. Cooke; D. J. Rosie und W. D. Cooke; R. Tamamushi, S. Yamamoto, A. Takahashi und N. Tanaka) 156
Dead stop-Titrationen (J. F. W. Tertoolen) 157
Bestimmung des Einfangquerschnittes für Reaktor und thermische Neutronen und das Resonanz-Einfangintegral von Actinium-227 (M. J. Cabell) . . . 157
Radiochemische Nachweisempfindlichkeit bei Neutronenaktivierungsanalysen (W. W. Meinke; U. Schindewolf) 157
Erhöhung der Genauigkeit der radiochemischen Tracer-Methode (D. A. Lambie) 157
Radiometrische Titration mit markierter Hexacyanoferrat(II)-maßlösung (Gy. Tölgyessy; Gy. Tölgyessy und P. Schiller) 158
Erfassung der absoluten Zerfallswerte von β-Strahlern (R. Gunnink, L. J. Colby jr. und J. W. Cobble) 158
Eichung großer Natriumjodidkristalle für die γ-Strahlenmessung (L. J. Colby jr. und J. W. Cobble; P. J. Campion; R. Gunnink, L. J. Colby jr. und J. W. Cobble) 159
Schnellmethode zur Bestimmung von β-strahlenden Isotopen in Gemischen mit anderen γ-Strahlern (W. Lee) 159
Vergleichende Untersuchung der Raumverteilung von Elementen im Gleichstrom- und Impulsbogen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen (Ju. I. Beljaev, E. E. Vajnštejn und V. V. Korolev) 159
Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14-Präparaten (D. Steinberg; D. Steinberg) 160
Qualitative Analyse (I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und I. S. Ahuja; I. K. Taimni und I. S. Ahuja; I. K. Taimni und I. S. Ahuja; I. K. Taimni und M. Lal; I. K. Taimni und M. Lal) . . 160
Ringofenmethode (H. Weisz; H. Ballczo) 160
Erörterung und Erklärung von Oxydations-Reduktions-Reaktionen (F. R. Duke) 161
Bestimmung von Metallen als Sulfide (M. N. Srivastava; I. K. Taimni und M. N. Srivastava; M. N. Srivastava) 161
Grundlagen der Endpunktsbestimmung bei chelatometrischen Titrationen mit Metallindicatoren (Ch. N. Reilley und R. W. Schmid) 162
Anwendbarkeit von Kakothelin als Indicator in der Stannometrie (P. Szarvas und J. Lantos) 162
Reaktion von Metallen mit Metallfluorescenzindicatoren (D. H. Wilkins) 162
Anwendung von Nitronchlorid als Extraktionsindicator bei der Titration von Säuren in gefärbten Lösungen (A. S. Babenko) 163
Rationalisierung in der chemischen Analyse (Ch. M. Dozinel) 163
Thermische Beständigkeit analytischer Substanzen und ihr IR-Spektrum (Cl. Duval; Cl. Duval, C. Wadier und Y. Servigne) 164
Reinheit und homogene Zusammensetzung von Ammoniumeisen(II)-sulfat (H. J. Keily, A. Eldridge und J. O. Hibbits) 164
Analytische Anwendung von Hydroxyacyltetralinoximen (T. Momose und Y. Masuda) 165
Verwendung leicht schmelzender Stoffgemische zur Extraktion von Ionen (V. I. Kuznecov und I. V. Serjakova; V. I. Kuznecov und I. V. Serjakova) . 165
Schwefelwasserstoff (F. Szabadváry) 165
Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser (R. Belcher und J. P. G. Farr) 165
Gehaltsermittlung einer Natriumtetraphenyloboratlösung (B. R. Sant und A. K. Mukherji) 166
Äthylendiamintetraessigsäure (W. S. Knight und R. A. Osteryoung) 166
Verwendung von ÄDTA in der chemischen Phasenanalyse (N. A. Filippova und V. A. Korosteleva) 166

Seite

Untersuchungen über die Wirkung von Oxydationsmitteln auf ÄDTA (F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza) 167
Verteilung von Metall(II)-chelaten von in 7-Stellung substituierten 8-Hydroxychinolin zwischen Wasser und Chloroform (F. Umland und K.-U. Meckenstock; F. Umland und K.-U. Meckenstock; F. Umland und W. Hoffmann) 167
Vorrichtung zum staubfreien Eindampfen und Kristallisieren von kleinen Lösungsmengen (G. W. Perold) 168
Modifizierung der Mikrohydrierungsapparatur nach Clauson-Kaas (K. Hozumi) 168
Schnelle chromatographische Trennung mehrwertiger Kationen an Ionenaustauschern (J. S. Fritz und S. K. Karraker) 310
Vergleichsmessung von Absorptionsspektren papierchromatographisch isolierter Substanzen in Reflexion (F. Korte und H. Weitkamp; F. Korte und H. Weitkamp) 310
Oscillopolarographie (B. Ja. Kaplan) 311
Massenspektrometrie (F. W. McLafferty und R. S. Gohlke) 311
Theorie der komplexometrischen Titrationen mit Metallindicatoren (N. P. Komar) 311
Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (C. Campbell, S. Gordon und C. L. Smith) 312
Ringofenmethode (H. Weisz; P. J. Antikainen) 312
Mikroanalytische Trennung und qualitativer Nachweis von 35 Metallionen (Ph. W. West und A. K. Mukherji; H. Weisz) 312
Beständigkeit der Lösungen von Dithizon und Silberdithizonat in Tetrachlorkohlenstoff (N. Suzuki) 312
Überblick über die Entwicklung der modernen Analysenverfahren (A. I. M. Keulemans) 313
Spektralanalyse (H. Svejda; A. J. Mitteldorf; E. S. Hodge und W. K. Baer; W. Seidel und H. J. Eichhoff) 421
Gaschromatographie (N. Brenner; R. P. W. Scott; H. W. Johnson jr. und F. H. Stoss; D. M. W. Anderson; R. M. Bethea und M. Smutz; V. Willis; W. M. Graven; E. Cremer; G. Eglinton, R. J. Hamilton, R. Hodges und R. A. Raphael) 421
Chromatographie mit Hilfe von Dampf als Trägergas (Ch. Dumazert und C. Ghiglione) 423
Papierchromatographie (A. Blumenthal) 423
Derivative Chronopotentiometrie (R. T. Iwamoto) 423
Einheitliche Gestaltung der analytischen und mikrochemischen Methoden (F. L. Hahn) 424
Überblick über die qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie (H. Waldmann) 424
Trennung und colorimetrische Bestimmung farbloser anorganischer Anionen (L. Ducret) 424
Untersuchung der Zusammensetzung binärer Systeme organischer Lösungsmittel durch physikalische Titration mit Wasser ohne Trübungsindicatoren (S. I. Spiridonova) 425
Differential-thermoanalytische Untersuchungen im Temperaturbereich von 20—300° C (J. M. Pakulak jr. und G. W. Leonard) 425
Neue Fluorescenz-Adsorptionsindicatoren (J. Bognár; J. Bognár; J. Bognár) 426
Bestimmung der relativen Löslichkeit schwer löslicher Verbindungen (F. N. Kulaev) 426
Berechnung der Bildungskonstanten der Acetylacetonate von Aluminium, Beryllium, Kupfer, Gallium, Hafnium, Eisen, Blei, Uran, Zirkonium und Zink (A. Krishen und H. Freiser; A. Krishen und H. Freiser) . . . 427
Färbung innerkomplexer und cyclischer Salze (A. A. Nemodruk) 427
Gewinnung von Schwefelwasserstoff für analytische Zwecke aus einem Gemisch von Schwefel und Kohlenwasserstoffen (F. Gómez-Vigide und A. Lago-Hermida) 428

Seite

Verwendung von Natriumtetraphenyloborat (Kalignost) in der chemischen Analyse (L. Buzás) 428
Spektrophotometrische Untersuchung des analytischen Reagenses 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol und seines Kupferchelates (B. F. Pease und M. B. Williams) 428

II. Analyse anorganischer Stoffe

Titrimetrische Bestimmung von Wasserstoff, der als Wasser und/oder Fluorwasserstoff in Urantetrafluorid oder Magnesiumfluorid vorliegt (W. M. Wise) 228
Bestimmung von Spuren Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)-ionen (L. Erdey und J. Inczédy) 228
Quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Ionenaustauscherharz (É. M. Pichler) 228
Komplexometrische Titration kleiner Mengen von Ammonium- und Kaliumionen neben anderen Alkalimetallen (F. S. Sadek und Ch. N. Reilley) . 229
Kupfer (M. Ja. Šapiro und Š. I. Jablunovsky; W. Nielsch; F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza; A. K. Majumdar und C. P. Savariar; W. Hoyle und T. S. West) 230
Laufmittel für die papierchromatographische Trennung von Kupfer, Silber und Gold (G. Weidmann und J. Drabner) 231
Bestimmung von Spuren Kupfer und Kobalt (D. M. Smith und J. R. Hayes) 232
Titration von Silber und Thallium (A. K. Mukherji und B. R. Sant) 233
Goldbestimmung mit Mohr'scher Salzlösung (S. K. Čirkov und V. S. Romanova) 233
Isochinolin für den mikroskopischen Nachweis der Edelmetalle Gold, Platin, Iridium, Ruthenium und Palladium (H. F. Schaeffer) 234
Fluorimetrische Bestimmung von Beryllium im Submikrogrammbereich mit Morin (C. W. Sill und C. P. Willis) 234
Halbmikrobestimmung von Magnesium (R. H. Maier) 235
Titration von Calcium und Kupfer mit ÄDTA an polarisierten Quecksilberelektroden (Ch. N. Reilley und R. W. Schmid; A. E. Martin und Ch. N. Reilley) 235
Direkte Bestimmung von Calcium neben Magnesium (F. S. Sadek, R. W. Schmid und Ch. N. Reilley) 236
Gravimetrische Bestimmung von Calcium und Strontium (A. P. Terentev, K. I. Litvin und E. G. Ruchadze; A. P. Terentev, E. G. Ruchadze und K. I. Litvin) 236
Abtrennung des Strontium-90 von einem großen Überschuß an Calcium (P. S. Davis) 237
Volumetrie von Quecksilber(I)-ionen mit Halogeniden unter Verwendung von Erythrosin B als Adsorptionsindicator (F. Siera und L. Montaner) . . . 237
Bestimmung von Bor (Ch. A. Reynolds) 237
Betrachtungen über die Trennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Kristallisation (O. Smetana) 238
Bestimmung von Europium (W. D. Shults; W. D. Shults und P. F. Thomason) 238
Trennung von Thorium, Zirkonium und Niob als Sulfate mittels Anionenaustausch (F. Molnár und Gy. Tóth) 238
Uran (J. E. Currah und F. E. Beamish; O. A. Nietzel und M. A. De Sesa; M. Gerhold und F. Hecht; L. Silverman und L. Moudy; J. Clinch und M. J. Guy; K. S. Koppikar, V. G. Korgaonkar und T. K. S. Murthy; T. Shigematsu und M. Tabushi; S. Shibata und T. Matsumae; E. Bayer und H. Möllinger; J. T. Byrne, M. K. Larsen und J. L. Pflug; A. R. Main; N. E. Rogers und W. D. Prather) 239
Extraktive Trennung von Indium und Gallium (H. Hartkamp und H. Spekker) 241

Seite

Registrierung des Isotopenverhältnisses von Sauerstoff im Kohlenstoffmonoxyd (M. S. Čupachin) 242
Germanium (T. Kanno; F. H. Kunstmann und J. C. Hamersma; H. J. Cluley; F. H. Kunstmann und E. F. E. Müller) 242
Zinn (J. R. A. Anderson, A. J. Costoulas und J. L. Garnett; A. K. Babko und T. N. Nazarčuk; M. Ishibashi, T. Fujinaga und M. Sato) 243
Nachweis und Bestimmung von Blei mit Gallein (T'ien Ping-Shih und Wang K'uei) 244
Polarographische Bestimmung von Titan(IV) neben Fremdionen (P. Szarvas, L. Máczay und A. Gergely) 244
Zirkonium (H. Sano; H. Sano; H. Sano; S. K. Datta; K. L. Cheng; K. L. Cheng) 244
Polarographisches Verhalten der Solochromviolett-RS-Komplexe von Zirkonium und Thorium (R. Patzak und M. R. Zaki) 246
Amperometrische Bestimmung von Hydrazin (B.R.Sant und A.K.Mukherji) 246
Nachweis von Nitrit (E. Szepes) 246
Phosphate (T. R. Sato; T. R. Sato; T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain; M. Joyce Smith; H. Hettler; F. Lucena-Conde und L. Prat; J. Crowther; D. N. Bernhart und W. B. Chess; H. Hettler; C. D. Schmulbach; W. B. Chess und D. N. Bernhart; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; E. Karl-Kroupa) 247
Bestimmung von Mikromengen Arsen mit Chrom(II)-salz (P. P. Šatko, N. T. Vasina, V. I. Podol'skaja, L. A. Malkina und T. F. Ponomareva; P. P. Šatko) 249
Simultantitration von Antimon und Arsen nach der Dead stop-Methode (Nan-Sun Young, T'sing-Chuan Tien und Sheau-Shya Kao) 250
Bestimmung von Schwefelverbindungen nebeneinander (F. Solymosi und A. Varga) 250
Photometrische Bestimmung von Thiosulfat in Gegenwart von Polythionaten und Hydrogensulfit (N.-H. Schöön; N.-H. Schöön) 251
Neues Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Sulfat (S. Kanno) . . 251
Nachweis von Chrom(VI) mit Plasmochin (Te-Fung Lee, Nai-Ching-Wang und Nai-Kuei Shen) 251
Bestimmung größerer Mengen Chrom, Kobalt(III) und Kupfer (D. H. Wilkins) 251
Fluor (R. Belcher, M. A. Leonard und T. S. West; R. Belcher, M. A. Leonard und T. S. West) 252
Bestimmung von Chlorionen-Konzentrationen (E. Naumann) 252
Bestimmung von freiem Brom in wäßriger Bromchloridlösung (E. Schulek und K. Burger; E. Schulek) 253
Jodatometrisches Verfahren zur Bestimmung von Jodiden (E. Schulek und K. Burger) 253
Nachweis von Technetium (F. Jasim, R. J. Magee und C. L. Wilson) . . . 253
Eisen (F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro; F. S. Sadek, R. W. Schmid und Ch. N. Reilley; F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza; F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza; A. Musil und W. Haas) 254
Bestimmung von Spuren von Kobalt, Nickel und Kupfer nebeneinander (W. D. Jacobs und J. H. Yoe) 255
Nickel (M. Ja. Šapiro; D. Monnier und W. Haerdi; R. C. Ferguson und C. V. Banks; L. Ducret und L. Pateau; A. Musil und G. Weidmann) Mit 1 Textabbildung 256
Ruthenium (W. D. Jacobs und J. H. Yoe; E. L. Steele und J. H. Yoe) . . 259
Bestimmung von Rhodium mit Thioäpfelsäure neben Palladium (V. L. Wagner und J. H. Yoe; V. L. Wagner jr. und J. H. Yoe) 259
Palladium (G. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu; F. Pino-Pérez, F. Burriel-Martí und L. M. Conejero; F. Pino-Pérez, F. Burriel-Martí und L. Martínez-Conejero; Ping-Shih T'ien und K'uei Wang; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; V. L. Wagner jr. und J. H. Yoe; B. Sen; B. Sen; J. S. Dave und A. M. Talati) 259

Seite

Osmium (H. F. Schaeffer; A. K. Majumdar und J. G. Sen Gupta) 262
Trennung von Platin und Iridium (D. D. Busch, J. M. Prospero und R. A. Naumann) 262
Quantitative Bestimmung von Natrium (W. Reeve) 429
Kupfer (V. N. Tolmačev und A. Ja. Tulčinskaja) 430
Silber (G. H. Faye und W. R. Inman) 430
Tüpfelnachweis für Gold (B. Sen) 430
Spurenbestimmung von Gold in Gegenwart von Platin (L. Ducret u. Mitarb. L. Ducret und H. Maurel) 430
Nachweis von Barium und Strontium in unlöslichen Sulfaten (P. Luis) . . . 431
Zink (D. G. Davis und H. T. McLendon; J. J. Lingane und A. M. Hartley; M. Hisada und K. Kashikawa) 432
Borsäure (F. J. Miller und P. F. Thomason; H. W. Linde, L. B. Rogers und D. N. Hume; J. Jordan und T. G. Alleman; R. Wickbold und F. Nagel) 433
Untersuchung über die Chemie des Scandiums (B. C. Purkayastha und V. R. P. Verneker) 434
Seltene Erden (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; A. I. Popov und W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt und J. M. Bryant; S. Shibata, F. Takeuchi und T. Matsumae) 434
Thorium (N. I. Vlodavec; F. W. E. Strelow) 435
Trennungsverfahren des Urans von Wismut auf Ionenaustauscherpapier (H. T. Peterson jr.) 435
Gallium (J. Jankovský; V. S. Saltykova und E. A. Fabríkova) 436
Zinn (R. L. Bennett und H. A. Smith; C. L. Luke; L. Ducret und H. Maurel; L. Ducret u. Mitarb.) 436
Phosphate (L. Ducret und M. Drouillas; L. Ducret u. Mitarb.; L. Redinger und J. Schmidt; L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor; J. Maurice) 437
Polarographische Reduktion des 3wertigen Arsens (R. Geyer und M. Geissler) 439
Photometrische Tantalbestimmung mit Phenylfluoron (C. L. Luke) 439
Sulfat (F. Feigl; T. Fukutomi und M. Nakahara; P. Luis; L. Ducret u. Mitarb.; L. Ducret und M. Ratouis) 440
Rhenium (A. T. Pilipenko und V. A. Obolončik; A. T. Pilipenko und V. A. Obolončik) 441
Eisen (L. Erdey und F. Szabadváry; D. D. Perrin; M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata) 442
Jodometrische Bestimmung von Kobalt (A. K. Ždanov, V. A. Chadeev und G. D. Jakovenko; V. A. Chadeev und A. K. Ždanov) 443
Chelatometrische Bestimmungsmethode von Kobalt und Eisen (D. H. Wilkins) 443
Nickel (B. L. McDowell, A. S. Meyer jr., R. E. Feathers jr. und J. C. White; D. F. Hooker und Ch. V. Banks; F. Feigl und H. J. Kapulitzas; D. F. Bowersox, D. M. Smith und E. H. Swift) 444

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Gleichzeitige Mikrobestimmung von C, H und N in Nitroverbindungen (V. A. Klimova und K. S. Zabrodina; V. A. Klimova und M. O. Koršun) . . . 313
Stickstoff (K. Eder; K. Hozumi und S. Amako; T. Mitsui) 313
Gravimetrische Halbmikrobestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat in organischen Verbindungen (T. R. F. W. Fennell und J. R. Webb; T. R. F. W. Fennel, M. W. Roberts und J. R. Webb) 314
Schwefel (L. Gildenberg; W. Schöniger; I. Lysyj und J. E. Zarembo; I. Lysyj und J. E. Zarembo) 314
Fluor (R. N. Rogers und S. K. Yasuda; W. Schöniger; R. R. Rickard, F. L. Ball und W. W. Harris; R. D. Strahm; R. A. Benkeser, G. Schroll und D. M. Sauve; J. F. Miller, H. Hunt und E. T. McBee; T. S. Ma und J. Gwirtsman) 315

Seite

2. Qualitative und quantitative Analyse

Massenspektrometrische Analyse von Mischungen organischer Substanzen mit mehr als 10—15 unbekannten Komponenten (R. S. Gohlke) 263
Gravimetrische bromometrische Jodzahl-Bestimmung sowie quantitative Bestimmung von Substitutionen (W. Heidbrink; H. Schmalfuss; P. Becker) Mit 2 Textabbildungen 263
Massenspektrometrischer Nachweis freier Methylradikale (N. N. Dogramadži und K. F. Zmbov; G. C. Eltenton) 265
Neue Variante der Alkoxylgruppenbestimmung (K. Hozumi) 265
Polarographische Analyse der Reaktionsprodukte bei der Nitrierung von Alkanen mit Stickstoffdioxyd (A. P. Ballod, S. I. Molčanova, I. V. Patcevič, A. V. Topčiev und V. Ja. Štern) 265
Bestimmung von Nitrit in organischen quaternären Ammoniumnitriten (J. V. Killheffer und E. Jungermann) 266
Identifizierung der flüchtigen Thioalkohole durch Papierchromatographie (A. Jacot-Guillarmod und P. Ceschini) 266
Nachweis und Bestimmung von Thiosulfinsäureestern (J. F. Carson und F. F. Wong) 266
Massenspektrometrische Analyse aliphatischer Amide (J. A. Gilpin) 267
Organische Chlorverbindungen (G. W. Warren, L. J. Priestley jr., J. F. Haskin und V. A. Yarborough) 267
Bestimmung von 2-Alkanonen, n-Alkanalen, 2-Alkenalen und 2,4-Alkadienalen mit bis zu 12—14 C-Atomen nebeneinander (A. M. Gaddis und R. Ellis; H. A. Iddles, A. W. Low, B. D. Rosen und R. T. Hart; R. Ellis, A. M. Gaddis und G. T. Currie; M. Nonaka, E. L. Pippen und G. F. Bailey; E. L. Pippen, E. J. Eyring und M. Nonaka; E. L. Pippen, M. Nonaka, F. T. Jones und F. Stitt; W. S. Lynn jr., L. A. Steele und E. Staple). 267
Trennung und Identifizierung von Peroxyden durch Papierchromatographie (J. Cartlidge und C. F. H. Tipper) 268
Gaschromatographische Analyse der Produkte von drei verschiedenen Aldolkondensationen (G. W. Warren, W. J. Lambdin, J. F. Haskin und V. A. Yarborough) 268
Colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Acetaldehyd (E. W. Malmberg, B. Weinstein, D. L. Fishel und R. A. Krause) 269
Identifizierung und quantitative Bestimmung von Fettsäuren und Fettsäuregemischen (Ch. Sass) 269
Nachweis und Messung von cis-Doppelbindungen in Fettsäuren (R. T. Holman, S. Ener und P. R. Edmondson) 270
Mikrobestimmung von Ameisensäure (D. A. Guagnini und E. E. Vonesch) . 270
Bestimmung von Ricinelaidinsäure (M. A. McCutchon, R. T. O'Connor, E. F. DuPre, L. A. Goldblatt und W. G. Bickford) 271
Gaschromatographische Trennung von Fettsäureestern (S. R. Lipsky, R. A. Landowne und J. E. Lovelock) 271
Photometrische Bestimmung von Glyoxylsäure (D. N. Kramer, N. Klein und R. A. Baselice) 271
Trennung von Ketosäuren (F. Dobinson) 272
Maßanalytische Bestimmung von Glycerin in wäßriger Lösung (D. M. West und D. A. Skoog) 272

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung von Titan in Wein (H. Eschnauer; J. H. Yoe und A. R. Armstrong) 168
Chemische Bestimmung von Alkohol in Weinen und Destillaten mit Dichromat (J. F. Guymon und E. A. Crowell; M. Flanzy, L. Bouzigues und H. Bouzigues) 169
Vorrichtung zur Bestimmung des Nichtfettes in der Butter (H. Couturier) . . 169

Seite

Maß für den Oxydationsgrad von Nahrungsfetten (H. Schmidt) 169
Mikrobiologischer Nachweis von Konservierungsmitteln außer Benzoe- und Sorbinsäure in Margarine mittels eines kochsalztoleranten Testorganismus (G. Eijgelaar und D. A. A. Mossel) 170
Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes von Stärkesirupen durch Messung der Refraktion (V. Malinský) 171
Polarographische Bestimmung von Cystin in Weizen oder Mehl (B. Wöstmann; W. F. Daum, J. E. DeVries und B. S. Miller) 171
Routinebestimmung von Fett in Milch und Milchprodukten nach dem butyrometrischen Verfahren (F. J. MacDonald) 172
Volumetrische Bestimmung nicht denaturierter Proteine in Milch (H. A. Anderson und R. W. Bell) 172
Phosphorbestimmung in Milchlipoiden (L. M. Smith, R. R. Lowry und E. L. Jack; W. D. Harris und P. Popat) 173
Bestimmung der Trockenmasse in Käse und Schmelzkäse (Internationaler Milchwirtschaftsverband) 173
Anwendung der Gegenstromverteilung zur Isolierung von Carotinoiden, Cumestrol, Chlorogensäure und Antibioticis (C. R. Thompson, A. L. Curl und E. M. Bickoff; A. L. Curl; A. L. Curl und G. F. Bailey; E. M. Bickoff, A. N. Booth, R. L. Lyman, A. L. Livingston, C. R. Thompson und F. De Eds; E. M. Bickoff, A. N. Booth, R. L. Lyman, A. L. Livingston, C. R. Thompson und G. O. Kohler; J. W. Corse; J. C. Lewis) 173
Vitamine (W. N. Pearson, E. R. Brodovsky, E. R. Carnes und W. J. Darby; T. Kamikubo und Y. Oguni; J. E. Ford; L. Káplár) 174
Kakaoschalenbestimmung in Kakaoprodukten mittels der Galakturonsäurebestimmung (W. O. Winkler; C. J. Reeskamp) 175
Analyse von Kaffeemischungen (I. Gál; J. Tillmans und G. Hollatz; W. Plücker und W. Keilholz) 175
Isolierung und quantitative Bestimmung von 14 öllöslichen Farbstoffen (R. S. Silk) 176

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (H. Zimmermann; R. Wickbold; E. Geiger, H. Nobs und P. Halasz; E. J. Rosenbaum, R. W. Adams und H. H. King jr.; D. Glaubitt und J.-G. Rausch-Stroomann) 176
Kontinuierliche Bestimmung von Spuren Sauerstoff (P. Hersch) 178
Typenanalyse von Automobilabgasen (D. M. Coulson) 178
Wasseruntersuchung (M. Ja. Kac und F. S. Lapteva; L. G. Loginova; K. Sugawara, M. Tanaka und S. Okabe; M. Tanaka; B. Ja. Kudymov, V. I. Malinina und V. P. Varlamov; J. G. Slack; J. Longwell und W. D. Maniece) 178
Bestimmung von Uran-237 in gebrauchten Kernbrennstofflösungen homogener Reaktoren (F. L. Moore und S. A. Reynolds) 180
Abtrennung der Uranspaltprodukte von anderen Elementen, die durch Korrosion am Reaktor in den Kernbrennstoff gelangen können (D. S. Nemoda; D. I. Pybčikov und A. I. Lazarev) 181
Trennung von Eisen und Kobalt in schwach magnetischen Legierungen (D. H. Wilkins und L. E. Hibbs jr.; K. A. Kraus, F. Nelson und G. W. Smith; D. H. Wilkins) 181
Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff im Schwefel (G. Barrier) 182
Änderungen zur Mikrobestimmung von Wasser in Mineralien nach Penfield (G. P. Mišina) 182
Bestimmung von Kupfer in Chalkopyritkonzentraten (J. H. Maisterra) . . . 182
Fluorimetrische Bestimmung von Uran bis herab zu 0,0005% in Zirkonen (F. Cuttitta und G. J. Daniels; F. S. Grimaldi, I. May und M. H. Fletcher) 183
Beta-Gamma-Gamma-Methode zur Bestimmung des Uran- und Thoriumgehaltes (I. Thommeret; P. W. de Lange; P. W. de Lange) 183

Seite

Bestimmung von Brom in Uranfluoriden und -oxyden (R. P. Larsen und N. M. Ingber) 183
Bodenuntersuchung (H. W. van der Marel; C. Sapetti; C. D. Braun; M. L. Nichols und L. H. Rogers; K. L. Cheng, R. H. Bray und T. Kurtz; P. Fontana und G. Rossi) 184
Kaliumbestimmung in Düngemitteln (J. M. Rafols-Rovira) 185
Spektralanalytische Bestimmung kleiner Gehalte von Hafniumdioxyd in Zirkoniumdioxyd (S. M. Solodovnik und A. I. Kondrašina) 185
Komplexometrische Zirkoniumbestimmung in Zirkongläsern und Konzentraten V. G. Gorjušina und E. V. Romanova; V. I. Panasjuk und N. A. Mirovskaja) 186
Zirkoniumbestimmung in Zirkoniumboriden und -nitrid (E. I. Nikitina) . . . 186
Bestimmung des Jodgehaltes von photographischen Entwicklerlösungen (D. Owerbach, R. F. Hoefler und H. J. Klem) 186
Radiochemische Bestimmung von Uran-Spaltprodukten in Pflanzen und Milch (F. Ludwieg) 187
Identifizierung und chromatographische Bestimmung von Xylose und Arabinose in Pentosanen aus Sojasamen (A. Troparevsky, A. E. A. Mitta und M. L. Pisarello) 187
Polarographische Bestimmung von Kupfer in Pflanzenasche (K. Yamamoto) . 187
Schnellbestimmung von Phosphor in Kohle und Koks (I. I. Edelman, L. S. Zakora und N. D. Chiznjak) 188
Schnellbestimmung von Germanium in der Asche fossiler Kohlen (M. A. Menkovskij und A. N. Aleksandrova; V. A. Nazarenko, N. V. Lebedeva und R. V. Ravickaja) 188
Komplexometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium in Brennstoffaschen (W. Radmacher und W. Schmitz) 188
Systematische Untersuchungen zur gaschromatographischen Analyse von Kohlenwasserstoffströmen der Butandehydrierung (T. A. McKenna jr. und I. A. Idleman) 189
Gaschromatographische Bestimmung von Sauerstoff, der in Schmieröl gelöst ist (P. G. Elsey) 189
Massenspektrometrische Analyse von Benzinen (H. E. Howard und W. C. Ferguson) 190
Bestimmung von Sebacinsäuremono-(2-äthylhexyl)-ester in synthetischen Sebacinsäuredi-(2-äthylhexyl)-ester-Ölen (E. B. Dismukes) 190
Bestimmung kleinster Mengen Beryllium in Filterpapier (T. M. Florence) . . 190
Bestimmung der β- und γ-Cellulose in Viscosekunstseide (W. Piela, T. Podgłódek und A. Winczakiewicz) 191
Halbmikrobestimmung der Acidität von Chromleder (N. Waldbott-von-Bassenheim) 191
Bestimmung von Natrium in Kugel-Treibladungen (G. Norwitz) 191
Maßanalytische Bestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose sowie von Nitrocellulose in Doppelbasis-Treibmitteln (R. H. Pierson und E. C. Julian; W. W. Becker und W. E. Shaefer; R. H. Pierson und E. St. Clair Gantz) 191
Wasseruntersuchung (J. A. Platte und V. M. Marcy; O. Goldschmid und L. F. Maranville; I. A. Pearl und H. K. Benson) 316
Photometrische Bestimmung von Silicium in Messing (H. Möhl und H. Schläger) 317
Antimonbestimmung in Bronzen (R. S. Volodarskaja) 318
Bestimmung von Aluminium in Seltenen Erden (Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina) 318
Komplexometrische Wismutbestimmung in Mehrstofflegierungen (A. I. Čerkesov und A. S. Melnikova) 319
Bestimmung kleiner Titanmengen in Zinnlegierungen (O. I. Popova) 319
Spektrophotometrische Bestimmung von Magnesium in Uran (N. N. Krot, A. P. Smirnov-Averin und A. G. Kozlov) 319

Seite

Bestimmung des Sauerstoffs in Titan (W. R. Hansen, M. W. Mallett und M. J. Trzeciak; D. I. Walter; W. G. Simley; M. W. Mallett und C. B. Griffith) 320
Bestimmung von Zirkonium in temperaturbeständigen Legierungen (K. L. Cheng; K. L. Cheng) 320
Eisen, Stahl (A. Pack und B. Zischka; K.-D. Unger, K.-G. Schmitz, K. H. Gerdom und H. Schenck; M. F. Longinov und N. A. Ermanovič; L. S. Evlašin und L. A. Zatučnaja; W. D. Cetronblat; A. S. Dem'jančuk; E. S. Kudelja und A. S. Dem'jančuk; J. Fodor; J. W. Fulton und R. E. Fryxell; G. Leliaert, J. Hoste und Z. Eeckhaut; BISRA Analytical Committee) 321
Bestimmung von Nickel, Kobalt, Eisen und Zink in Ferriten (D. H. Wilkins) 325
Thoriumbestimmung in Erzen wie Monazit, Thorit, Fergusonit, Schwarzsand (D. A. Everest und J. V. Martin) 325
Rasche und störungsfreie photometrische Bestimmung kleiner Urangehalte (P. Blanquet) 326
Analyse von armen Uranerzen durch Ionenaustausch (H. J. Seim, R. J. Morris und R. G. Pastorino; H. J. Seim, R. J. Morris und D. W. Frew) 327
Bestimmung von Silber in Bleiglanz und Zinkblende durch Aktivierungsanalyse (D. F. C. Morris und R. A. Killick) 327
Trennung des Mangans von Erdalkalimetallen und Magnesium (P. Povondra und Z. Šulcek) 328
Gravimetrische Bestimmung von Kalium in Gläsern und Silicaten (H. F. Yankov) 329
Bestimmung von Magnesium und Calcium in sehr reiner Titanschlacke (K. Naka und H. Iwamatsu) 329
Spektrographische Analyse von Vanadium in Alkalichlorid-Salzsolen (W. L. Baggett und H. P. Huyck) 329
Beschreibung der Analyse von ^{60}Co-Spurenaktivitäten in Hanford-Abfall-Lösungen (H. R. Helmholz und R. A. Schneider) 330
Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in polnischen Braunkohlenteeren (W. Kuczynski, Z. Adamski und B. Kullak; M. Vahrman) . . . 331
Colorimetrische Phosphorbestimmung in den Aschen fester Brennstoffe (Z. Flum; R. Belcher) 331
Kraftstoffanteile in gebrauchten Motorölen (R. S. Porter und J. F. Johnson) 331
Automatische Titration von Peroxyden in Erdölprodukten (J. S. Matthews und J. F. Patchan) 332
Schnellbestimmung von Fluor, Schwefel, Chlor und Brom in Katalysatoren der Erdölindustrie (A. L. Conrad, J. K. Evans und V. F. Gaylor) . . . 333
Bestimmung von monomerem Vinylacetat (J. Sodomka) 334
Analyse von Mischungen aus niedrigen Vinyläthern und aus Sojaöl hergestellten Vinyläthern (C. A. Glass und E. H. Melvin) 334
Analyse von oberflächenaktiven Substanzen (J. D. Knight und R. House; J. W. Jenkins und K. O. Kellenbach; H. Holness und W. R. Stone; H. Holness und W. R. Stone) 334
Polarographische Bestimmung von Dibutylphthalat in Nitroglycerin enthaltenden Treibstoffen (A. F. Williams und D. Kenyon) 335
Bestimmung leichthydrolysierbarer Kohlenhydrate in Grün- und Rauhfuttermitteln (H. Steger und F. Püschel; H. L. Mitchell und H. King) . . . 336
Bestimmung des Insecticids Phosdrin (E. Q. Laws; E. Q. Laws und D. J. Webley) 336

4. Analyse von biologischem Material

Vergleichende röntgenhistoradiographische und interferenzmikroskopische Trockengewichtsbestimmungen an kleinsten biologischen Objekten (W. Sandritter und D. Müller) 336
Bestimmung von Natrium und Kalium in Gewebeteilen (F. Kreisky) 337

Seite

Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Rinderblutserum (B. A. Dehority) . . . 338
Komplexometrische Calciumbestimmung in Urin (E. Knappe und V. Böckel; N. J. Poulie) . . . 338
Automatische Titration von Calcium und Magnesium in Blutserum (H. V. Malmstadt und T. P. Hadjiioannou; H. V. Malmstadt und T. P. Hadjiioannou) . . . 338
Komplexometrische Calcium- und Magnesiumbestimmung im Urin (R. Carubelli, W. O. Smith und J. F. Hammarsten; B. Zak, W. M. Hindman und M. Fisher) . . . 339
Bestimmung von Strontium in Tierknochen (W. M. Roberts) . . . 339
Bestimmung von Quecksilber in Spuren in biologischem Material (D. Pavlović und Ašperger; B. L. Moldavskij). Mit 1 Textabbildung . . . 340
Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Blut (H. Berninger und R. Smith; J. V. Harper) . . . 341
Bestimmung des Gesamtschwefels in biologischem Material (M. B. Lees und J. Folch; D. D. van Slyke und J. Folch; P. S. Farrington, C. Niemann und E. H. Swift; D. D. van Slyke und W. Rieben) . . . 342
Photometrische Bestimmung von Eisen in Pferdeserum (I. Ružđić und V. Gregorovič) . . . 343
Bestimmung von Eisen und Eisen-59 in biologischem Material (T. P. Leffingwell, G. S. Melville jr. und R. W. Riess) . . . 343
Elektrochromatographische zweidimensionale Trennungen von biologisch wertvollen Substanzen (A. Karler) . . . 344
Lipoide (J. Houget und G. Boutou) . . . 344
Trennung von Fettsäuren aus Tuberkelbacillen durch Gaschromatographie (J. Cason und P. Tavs) . . . 344
Papierchromatographische Auftrennung von Phosphatiden (L. Hörhammer, H. Wagner und G. Richter; W. R. Bloor; J. Folch) . . . 344
Mikrobiologische Bestimmung von freiem und Gesamtcholin im Serum und die Auswertung zur Serumlipoidbestimmung (L. Cohen; N. H. Horowitz und G. W. Beadle; R. W. Luecke und P. B. Pearson; J. Bligh; H. A. Appleton, B. N. La Du jr., B. B. Levy, J. M. Steele und B. B. Brodie) 345
Aminosäuren (C. H. Edwards, E. L. Gadsden, L. P. Carter und G. A. Edwards; H. Ven Horst, H. Tang und V. Jurkovich; H. Ven Horst, V. Jurkovich und Y. Carstens; V. G. Shore und A. B. Pardee; E. D. Moffat und R. I. Lytle; R. Antoszewski und T. Antoszewska; C. G. Youngs; J. E. DeVay, A. R. Weinhold und G. Zweig; H. R. Roberts und M. G. Kolor; H. R. Roberts, M. G. Kolor und W. Bucek; H. R. Roberts und M. G. Kolor; K. Satake und J. M. Luck; E. W. Chapelle und J. M. Luck; H. R. Roberts und M. G. Kolor; M. M. Tuckerman; F. H. Schwarzenbach) . . . 345
Bestimmung von 5-Hydroxytryptophan, 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure (A. Carcasona, F. Unterharnscheidt und J. Cervos-Navarro) . . . 349
Bestimmung von 5-Hydroxytryptamin in menschlichem Blut (T. P. Waalkes; F. C. McIntire, L. W. Roth und J. L. Shaw; H. F. Liddell und B. Saville; B. Saville; G. Donovan, M. Solomon und I. Stanescu; T. Ando, S. Ishii und M. Kimura) . . . 349
Colorimetrische Bestimmung von Penicillamin in Geweben (P. R. Pal) . . . 351
Turbidimetrische Bestimmung des Plasma-Fibrinogens (I. A. Parfentjev, M. L. Johnson und E. E. Cliffton; D. A. Podmore; G. E. Cullen und D. D. van Slyke; R. M. Stirland) . . . 351
Chromatographische Trennung von Oxytocin und Vasopressin (A. V. Schally, H. S. Lipscomb und R. Guillemin) . . . 352
Studium der gravimetrischen Bestimmung von Insulin (F. Horák, J. Gašperík, J. Šafář und H. Pelzová) . . . 352
Bestimmung von Gallium und Molybdän in biologischem Material (H. J. M. Bowen) . . . 445

Seite

Papierchromatographischer Nachweis von Glucose, Fructose und Mannose nebeneinander (E. Pfeil, A. Baier und O. Balzer; G. Zinner; E. Pfeil, A. Baier und O. Balzer) 445
Bestimmung von β-Lipoproteinen im Serum (E. Boyle und R. V. Moore) . 446
Spektrophotometrische Bestimmung von Tolbutamid im Plasma (T. Chulski) 446
Uropepsin (G. D. Simbirceva; R. Ménaché; G. R. Bucher; Folin-Ciocalteu) 447
Heparinbestimmung (M. Herbain; A. Sezerat) 448
Cancerogene Kohlenwasserstoffe im Blut von Krebskranken (F. Sanchez-Gerono) 448
Identifizierung der Essigsäureanalogen von Thyroxin und Trijodthyronin in Säugetiergeweben (V. A. Galton und R. Pitt-Rivers) 448
Papierchromatographische Mikrobestimmung von freiem Cholesterin und seinen Estern im Blut (M. L. Quaife, R. P. Geyer und H. R. Bolliger; A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; W. M. Sperry und M. Webb; J. Green, S. Marcinkiewicz und P. R. Watt) 449
Ergebnisse bei der Oscillopolarographie von Steroiden (V. Morávek) 449
Bestimmung reiner Östrogene mit saurem Eisen(II)-sulfatreagens (E. Epstein, W. O. Maddock und A. J. Boyle) 450
Bromometrische Bestimmung östrogener Stilbenderivate (L. Kraft) 450
Papierchromatographische Trennung von Gemischen aus Cortison, Desoxycorticosteron, Natriumsalicylat und Aminosäuren (H. Chalopin) 450
Bestimmung des Corticosterongehaltes von Plasma und Nebennieren bei Ratten durch Fluorescenzmessung (R. Guillemin, G. W. Clayton, H. S. Lipscomb und J. D. Smith; R. H. Silber, R. D. Busch und R. Oslapas; M. L. Sweat) 450
Bestimmung von konjugierten 17-Hydroxycorticosteroiden in menschlichem periphären Blut (F.-E. Krusius und M. Oka; L. H. Louis, P. A. Eiler, D. H. P. Streeten und J. W. Conn; R. E. Peterson, A. Karrer und S. L. Guerra) 451
Hämoglobin (C. A. J. Goldberg; C. A. J. Goldberg; O. Smithies; M. C. Poulik; J. C. Small) 451
Quantitative Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin im Blut (F. Fretwurst und K. H. Meinecke) 452
Bestimmung von Porphobilinogen, Kopro- und Uroporphyrin in Urin und Gewebe (T. Heikel) 452
Bestimmung von Ooporphyrin in Eierschalen (L. Schwarz, W. Deckert und H. Ketels) 452
Papierchromatographie, Identifizierung und colorimetrische Bestimmung von 5-Hydroxyindolessigsäure in Urin (H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven; S. Udenfriend, E. Titus und H. Weissbach) 453
Gleichzeitige colorimetrische Bestimmung von Isoniazid und d-Cycloserin in Serum (V. Scardi und V. Bonavita) 454
Bestimmung von Pyrazinamid, 1-Pyrazolyl-2-isonicotinylhydrazin und p-Pyrazinamidosalicylsäure in Urin und anderen Körperflüssigkeiten (H. Sezaki) 454
Trennung von Desoxyribonucleinsäure und Ribonucleinsäure (K. S. Kirby) . 455
Störung durch Phenole bei der fluorimetrischen Bestimmung von Nucleotiden (A. M. Mayer; O. H. Lowry, N. R. Roberts und J. I. Kapphahn) . . . 455
Papierchromatographische Trennung cyclischer Nucleotide (J. Stockx) . . . 455
Quantitative Bestimmung von Azur A in Urin (B. Klein und M. Weissman; H. L. Segal, L. L. Miller und E. J. Plumb) 455
Bestimmung von Angiotensin im Blut (A. C. Paladini, E. Braun-Menéndez, I. S. del Frade und Z. M. Massani; L. T. Skeggs, J. R. Kahn und N. P. Shumway; J. R. Kahn, L. T. Skeggs, N. P. Shumway und P. E. Wisenbaugh) 456
Anwendung einer Celluloseacetat-Folie für die Eiweißelektrophorese (A. Oriol-Bosch und K. D. Voigt; C. v. Holt, K. D. Voigt und K. Gaede) 456
Papierelektrophorese für die Bestimmung der Eiweißfraktionen des Blutes (Van Che-Bin) 456

Seite

Analyse immunoelektrophoretischer Eiweißfraktionen von Humanserum (J. M. Fine und J. Loeb; J. M. Fine, J. Loeb und C. Waszczenko, Z. P. Grabar und C. H. Williams) 457
Identifizierung menschlicher Serumproteine (A. C. Allison) 457
Beitrag zur Kupfersulfatmethode für die Serumprotein-Bestimmung (N. S. Moore und D. D. van Slyke; R. A. Phillips, D. D. van Slyke, P. B. Hamilton, V. P. Dole, K. Emerson jr. und R. M. Archibald; R. H. A. Plimmer; R. Barkman und H. Möllerberg) 457
Störreaktionen zwischen Farbstoff und Serumproteinen bei der Papierelektrophorese (V. Scardi und V. Bonavita; V. Scardi, A. Orengo und E. Romano; W. Grassmann und K. Hannig; V. Scardi) 458
Serum-Albuminbestimmung (J. Pieper; E. B. M. De Jong) 458
Adsorptionschromatographische Untersuchung von Serumlipoiden auf Kieselgelplatten (E. Stahl; H. Weicker; E. Schmidt v. Elmendorf) . . . 458
Isolierung cytoplasmatischer Partikelfraktionen aus tierischem Gewebe (J. F. Thomson) 459
Trennung von Antikörpern mittels Stärkezonenelektrophorese (P. Stelos und W. H. Taliaferro) 459
Darstellung von Substraten und Fermenten und quantitative Bestimmung von Zwischenprodukten und Fermenten des oxydativen Pentosephosphatcyclus (P. Srere, J. R. Cooper, M. Tabachnick und E. Racker; J. Cooper, P. Srere, M. Tabachnick und E. Racker) 459
Bestimmung von Arylsulfatase A und B in Menschenharn (H. Baum, K. S. Dodgson und B. Spencer) 460
Bestimmung von Carbohydrasen (R. W. P. Master; K. V. Giri und V. N. Nigam) 460
Fluorimetrische Bestimmung der Aktivität der Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase im Serum (T. Laursen und G. Espersen; H. B. Burch, C. A. Storvick, L. Bicknell, H. C. Kung, L. G. Alejo, W. A. Everhart, O. H. Lowry, C. C. King und O. A. Bessey) 461
Bestimmung von Katalase (M. Gagnon, W. M. Hunting und W. B. Esselen) 462
Bestimmung der Kupferoxydaseaktivität in Plasma oder Serum (O. B. Houchin; I. H. Scheinberg, A. G. Morell, R. S. Harris und A. Berger) 462
Colorimetrische Bestimmung von Peroxydase (W. M. Hunting, M. Gagnon und W. B. Esselen) 462
Papierchromatographische Bestimmung von Ribonucleasen (J. T. Nodes; E. Reid; W. C. Schneider) 463
Papierchromatographische Untersuchung der Rinderpankreas-Ribonuclease und ihre Trennung von Insulin (N. Muić, A. Meniga und M. Fleš; M. Kunitz) 463
Bestimmung der Serumlipase (H. J. Raderecht und H. Moskau; Folin-Ciocalteu) 464
Durchführung bekannter Bestimmungen der Serumtransaminasen (V. Striewski und K. Tauschwitz) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Vorträge
des Internationalen Polarographischen Kolloquiums

vom 22. bis 24. Oktober 1958 in Bonn

Vorwort

Das vorliegende Sonderheft enthält die beim Polarographischen Kolloquium in Bonn, 22.—24. Oktober 1958, gehaltenen Vorträge. Die Wiedergabe erfolgt meist in gekürzter Form, besonders dann, wenn es sich nicht um ein unmittelbar analytisches Thema handelt. Bei Vorträgen, deren Inhalt bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden ist, wird nur eine kurze Zusammenfassung und ein Hinweis auf die Stelle der Veröffentlichung gebracht.

Wir hoffen, daß die hier vorliegende Wiedergabe nicht nur den Teilnehmern am Kolloquium von Wert sein wird, sondern auch einem weiteren Interessentenkreis Einblick in die neuen Entwicklungsrichtungen der Polarographie geben wird.

Den Herren Dr. H.-W. Nürnberg und Dipl. Chem. H. Schmidt bin ich für die tatkräftige Hilfe bei der Organisation des Kolloquiums und der Redaktion dieses Heftes zu Dank verpflichtet.

M. v. Stackelberg

Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Die Polarographie in wasserfreiem Äthylendiamin

Von

G. Schöber und V. Gutmann

Die Durchsicht der polarographischen Literatur zeigt, daß ein außerordentlich geringer Bruchteil der Untersuchungen (etwa 70) nichtwäßrige Solventien behandelt[2].

Äthylendiamin hat trotz seiner relativ geringen Dielektrizitätskonstanten von 14 ausgezeichnete Löseeigenschaften für zahlreiche Nitrate und Perchlorate. Zur Reinigung wurde das Lösungsmittel mehrmals über geschmolzenem Natrium im Reinststickstoffstrom destilliert. Nur durch Verwendung von vorher mit Äthylendiamin ausgedämpften Gefäßen konnte ein Produkt mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ bei 20° C erhalten werden; wird in auf gewöhnlichem Wege getrocknete Gefäße destilliert, liegt die Leitfähigkeit um mindestens eine Größenordnung höher. In diesem Falle ist polarographisch eine nicht gedeutete Vorwelle beim Leitsalzanstieg zu beobachten, welche jedoch weder von Alkali- noch von Erdalkaliionen herrühren kann[3,9].

Als Potentialbezugspunkt wurde, ähnlich wie von Kolthoff u. Coetzee[4] eine wäßrige Normalkalomelelektrode gewählt. Die Verbindung der beiden Halbelemente erfolgte jedoch nicht mittels eines Stromschlüssels, sondern mit einer Membran[3]. Leitfähigkeits- und EMK-Messungen sowie direkte Wasserbestimmungen nach Karl Fischer zeigten, daß bei Verwendung einer mit Wasserglas gedichteten Glassinterplatte keine nachweisbare Vermischung der beiden Phasen durch Diffusion innerhalb einiger Stunden erfolgte. Nach maximal 10 min hatten sich die Diffusionspotentiale eingestellt. Die Halbwellenpotentiale waren unabhängig von der Dicke der Frittendichtung.

Wegen des in der verwendeten Anordnung gegebenen Widerstandes von etlichen 1000 Ohm war eine Ri-Korrektur unerläßlich. Hierzu wurde neben den klassischen Methoden auch ein neu entwickeltes Verfahren verwendet, durch welches der Widerstandswert aus einer einzigen polarographischen Welle erhalten wird[8]:

$$E = E_{1/2} - \alpha \ln \frac{i}{i_D - i} + R_W \cdot i$$

vorausgesetzt, ergibt die Rechnung für

$$\left(\frac{dE}{di}\right) E = E_{1/2} = -\frac{1}{i_D} \cdot \frac{2\,T}{ln3} + 1{,}91 \cdot R_W$$

wobei T die unkorrigierte Tomeš-Zahl bedeutet.

Die graphische Extrapolation der Geraden $\left(\frac{dE}{di}\right)_{E = E_{1/2}}$ gegen $1/i_D$ auf $i_D \to \infty$ ergibt als Ordinatenabschnitt 1,91 R_W.

Als Leitsalz wurde hauptsächlich Tetraäthylammoniumnitrat verwendet, da es von den untersuchten Stoffen beste Löslichkeit und Leitfähigkeit ($\varkappa_{0{,}1\,\mathrm{m}}^{20^\circ} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}}$) mit negativstem Stufenfußpotential ($E_F = -2{,}74$ V bei 1 μA/mm) vereinigt.

Daneben wurden auch Lithiumchlorid, Natriumnitrat und verschiedene andere quaternäre Ammoniumsalze als Grundelektrolyte herangezogen. Der Vergleich der Reihung der Halbwellenpotentiale von Kationen in Äthylendiamin und flüssigem Ammoniak zeigt, daß die Reihenfolge der Abscheidungen in den beiden Lösungsmitteln verschieden ist, was auf verschiedenartige Solvatation zurückzuführen sein wird.

Äthylendiamin: Li, Na, Cs, Rb, NH_4, K, Ba, Ca, Sr, Zn, Pb, Cd, Tl.
Ammoniak: Ca, Sr, Li, Ba, NH_4, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd, Tl, Pb.

Bemerkenswert erscheint die völlige Separierung der Alkalien von den Erdalkalien. Als besonders krasses Beispiel sei das Halbwellenpotential des komplexen Silberions in Äthylendiamin mit $-1{,}84$ V gegen die wäßrige NKE erwähnt; im Vergleich dazu liegen Barium und Magnesium in Äthylendiamin ähnlich bei $-1{,}80$ V gegen die wäßrige NKE unter sonst gleichen Bedingungen.

Von Ionen wie Be, Mn, Co, Ni, Cr, Ce, Pr, Th, U, Ta konnte bis zum Leitsalzanstieg keine Welle erhalten werden, obwohl mit Tetraäthylammoniumnitrat als Leitsalz und einer Sulfatgegenelektrode ein Potentialbereich von fast 3 V zur Verfügung stand.

Tabelle

Depolarisatorsalz	Leitsalz		
	$NaNO_3$	LiCl	$(C_2H_5)_4N\,NO_3$
$CdCl_2$	$-0{,}64$ V	$-0{,}74$ V	$-0{,}46$ V
$Cd(NO_3)_2$	$-0{,}50$ V	$-0{,}60$ V	$-0{,}60$ V
$Cd(ClO_4)_2$	$-0{,}70$ V	$-0{,}80$ V	$-0{,}50$ V

Die aufgefundene Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von der Natur des Leitsalzes dürfte durch die verschiedenen Diffusionspotentiale der Grundlösung sowie durch die unterschiedlichen Solvatationsverhältnisse bedingt sein. Selbst die Kurvenform der Polarogramme ist stark von der Natur des Leitsalzes abhängig, was sich bei den Sauerstoffwellen besonders deutlich zeigt.

Bei einer Anzahl von Ionen, wie z. B. Cadmium (Tabelle) wurde festgestellt, daß die Halbwellenpotentiale in hohem Maße von der Natur des Anions abhängen, wie dies bisher nur bei Zinkpolarogrammen in Acetonitril[4] und beim Blei in Acetanhydrid[1] beobachtet wurde; dieses Phänomen konnte allerdings bisher nicht gedeutet werden.

In Äthylendiamin werden fast alle Kationen irreversibel abgeschieden. Bei Zink und Titan ist der Grad der Irreversibilität eine Funktion von Depolarisator- und Leitsalzkonzentration, wie dies auch von Pinfold u. Sebba[7] bei polarographischen Untersuchungen in Ameisensäure beobachtet wurde.

Bei den meisten Kurven wurden Maxima beobachtet, welche in vielen Fällen durch eine Kombination von Methylenblau und Agar gedämpft werden konnten, obwohl Agar allein unwirksam ist.

Die Ilkovič-Beziehung ist bei den meisten Ionen bis zu Depolarisatorkonzentrationen von 10^{-2} Mol/l erfüllt; oberhalb dieser Konzentration sind Abweichungen zu beobachten, die durch interionische Kräfte, Wanderungsstrom und unvollständige Dissoziation zu erklären sind. Die nach der erweiterten Ilkovič-Gleichung[6,10] berechneten Diffusionskoeffizienten liegen in Äthylendiamin um etwa eine Größenordnung unter den Werten in wäßriger Lösung; dies dürfte durch die höhere Viscosität der Äthylendiaminlösungen, sowie durch die größeren Ionenradien der solvatisierten Ionen in Äthylendiamin gegenüber den hydratisierten Ionen in Wasser bedingt sein.

In einer Lösung von Äthylendiammoniumchlorid konnte die dem Solvenskation entsprechende Welle aufgefunden werden, wobei ähnlich der H_3O^+-Welle in Wasser eine Abhängigkeit ihres Halbwellenpotentiales von der Konzentration des Salzes, der Anwesenheit anderer gelöster Stoffe und der Tropfgeschwindigkeit zu beobachten war.

Der bei etwa -3 V steil erfolgende Anstieg wird offenbar durch Reaktion des Solvens an der Quecksilbertropfelektrode verursacht. Die Frage, ob es sich hier, ähnlich wie in flüssigem Ammoniak um eine Elektronenelektrode[5] oder die Abscheidung eines im Gleichgewicht stehenden höher solvatisierten Solvenskations handelt, ist noch offen.

Als Ausblick zur analytischen Anwendung der Polarographie in wasserfreiem Äthylendiamin sei auf die gut ausmeßbaren Kurven von Calcium, Magnesium und Lithium hingewiesen.

Literatur

[1] Gutmann, V., u. E. Nedbalek: Mh. Chem. **89**, 203 (1958). — [2] Gutmann, V., u. G. Schöber: Angew. Chem. **70**, 98 (1958); vgl. diese Z. **165**, 129 (1959). — [3] Gutmann, V., u. G. Schöber: Mh. Chem. **88**, 206 (1957). — [4] Kolthoff, I. M., u. J. F. Coetzee: J. Amer. chem. Soc. **79**, 870 (1957). — [5] Laitinen, H. A., u. C. J. Nyman: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3002 (1948). — [6] Lingane, J. J., u. B. A. Loveridge: J. Amer. chem. Soc. **72**, 438 (1950). — [7] Pinfold, T. A., u. F. Sebba: J. Amer. chem. Soc. **78**, 5193 (1958). — [8] Schöber, G.: Mh. Chem. **89**, 671 (1958). — [9] Schöber, G., u. V. Gutmann: Mh. Chem. **89**, 401, 649 (1958). — [10] Strehlow, H., u. M. v. Stackelberg: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 51 (1950).

Prof. Dr. V. Gutmann; Dr. G. Schöber, Institut für anorganische und allgemeine Chemie der Technischen Hochschule, Wien VII., Getreidemarkt 9 (Österreich)

Chemistry Department, Imperial College, London, S.W. 7

The Theory and Practice of Polarography in Melts

By
G. J. Hills and J. E. Oxley

With 6 Figures in the Text

Abstract

Some of the problems of using solid micro-electrodes in molten salts are discussed. The technique of high-temperature polarography is described and some of the anomalous features of the results are examined.

Theory and Practice of Polarography in Melts

During the last few years several attempts have been made to adapt polarographic methods to the study of molten salt systems. The principal need has been for an analytical procedure which could be operated *in situ* at temperatures up to 1000° C. Moreover, the kinetics of metalwinning processes can also be studied by this technique.

The use of mercury is not possible except in the low-melting nitrate eutectics and since no successful application of other liquid metals has been reported, solid micro-electrodes must be used[3]. Of the several ways in which solid micro-electrodes can be used, we have chosen to experiment with the gas-flushed electrodes shown in Fig. 1 (a) and (b) and the stationary electrode 1 (c). The first was initially used by Lyalikov[6] and the second is a refinement of this by Inman[4]. Each has been extensively studied in aqueous solutions and in melts.

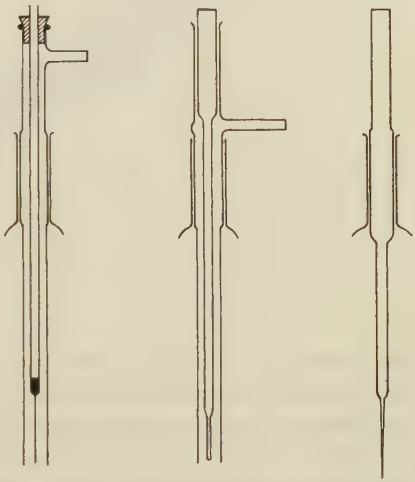


Fig. 1a—c. Three types of micro-electrodes

Gas-Flushed Micro-Electrodes

Electrodes of the type 1 (a) and 1 (b) (Fig. 1) can be used with a normal d.c. pen-recording polarograph. The bubbling provides regular stirring and convection conditions and constant renewal of the electrolyte at the

electrode surface. In conjunction with a large platinum anode, this type of electrode gives polarograms resembling those obtained with the dropping mercury electrode in aqueous solution, cf. Figs. 2 and 3.

Between bubble rates of 20 and 200 per minute and using only light damping of the recorder, the waveheight is not very dependent on

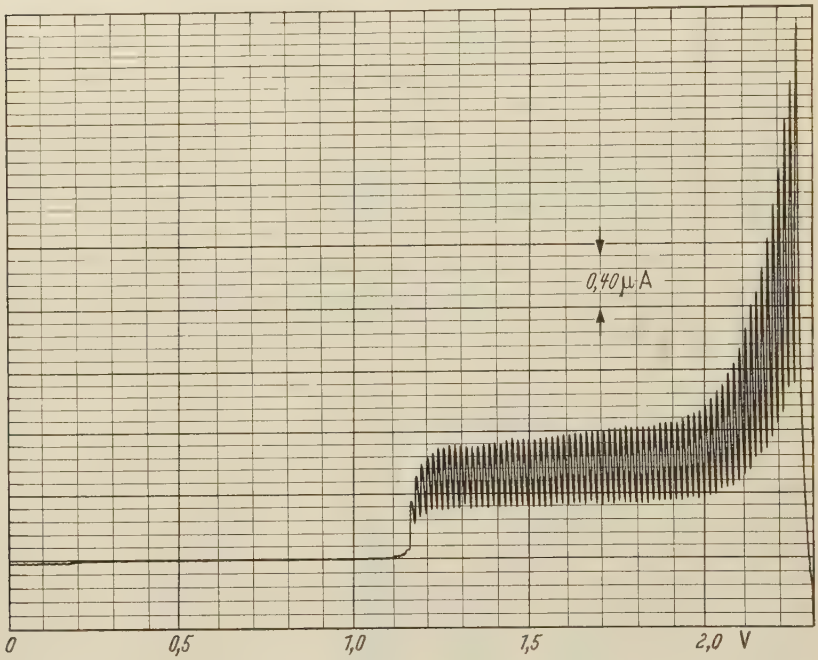


Fig. 2. Polarogram obtained with flush Pt micro-electrode (Cd^{2+} in water)

bubble-rate or on depth of immersion of the bubbler. If these factors are maintained approximately constant the limiting current is directly proportional to the concentration of reducible species.

Because of the unknown hydrodynamic behaviour at the surface of the "dipping-needle" type (1a), it is unlikely that any equivalent of the Ilkovič equation could be developed. This is less true of second type (1b) where the small planar electrode of known apparent area is in contact with the liquid for such short time intervals (i.e. < 0.1 sec) that conditions approaching to unstirred linear diffusion may be obtained. In this case, the centering of the electrode and the avoidance of shearing of the liquid across the electrode surface is important: the electrode is at least a satisfactory empirical instrument.

However, even with perfect reproducibility of the diffusion conditions a serious difficulty can arise with solid micro-electrodes in that because

their surfaces cannot be renewed, the cathodic products may accumulate and affect the polarograms. The cathode product may be an insoluble salt or, more likely, a metal. Either of these could remain as a uniform film but since solubilities and reactivities in melts are much greater than in aqueous solution, the metal, for example, could disperse: 1. by

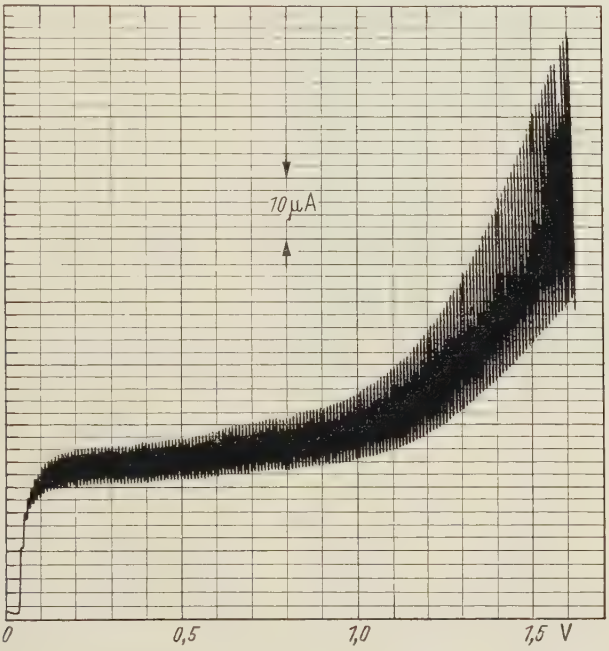


Fig.3. Polarogram obtained with dipping point electrode Pt^{2+} in LiCl—KCl eutectic

migrating to selective growth sites; 2. by flowing into the metal crevices or diffusing into the metal itself; 3. by reacting with the melt, e.g. according to the reaction $Ag + NaCl \rightleftharpoons Na + AgCl$[7] or simply dissolving in the melt; 4. by reacting with the reducible species to form an intermediate compound of lower valence state. All of these factors are likely to be very temperature dependent. It is probable that all of these processes are real features of electrode processes in melts and the main difficulty in obtaining reproducible polarograms is to achieve a constant state of the electrode surface.

In many cases the product can be removed by reverse polarography or simply by short-circuiting the anode and cathode between polarograms. This, however, is not always successful and then constant replacement of the electrode would be necessary.

Cathode Ray Polarography

Because of the problem of cathode regeneration, we have begun to apply a cathode ray polarograph* to melts using electrode (1c). Here, the use of a short sweep time (< 0.1 sec) followed by a longer (> 1 sec) rest period, reduces the effects of surface contamination. Its use with a stationary electrode is also an advantage. Only a small number of experiments in melts has been carried out so far but they have been strikingly successful; the cathode ray polarogram shown in Fig. 4 is a typical example. An investigation of the range of further applicability of this instrument is in progress.

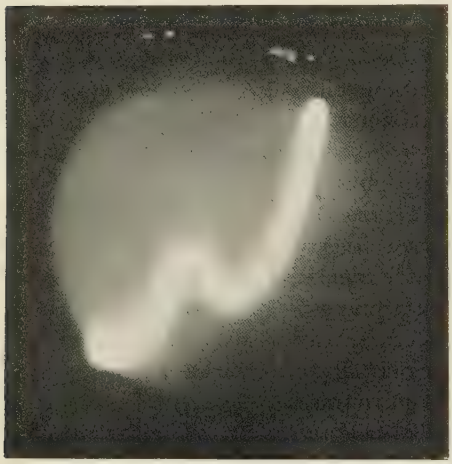


Fig. 4. Cathode ray polarogram

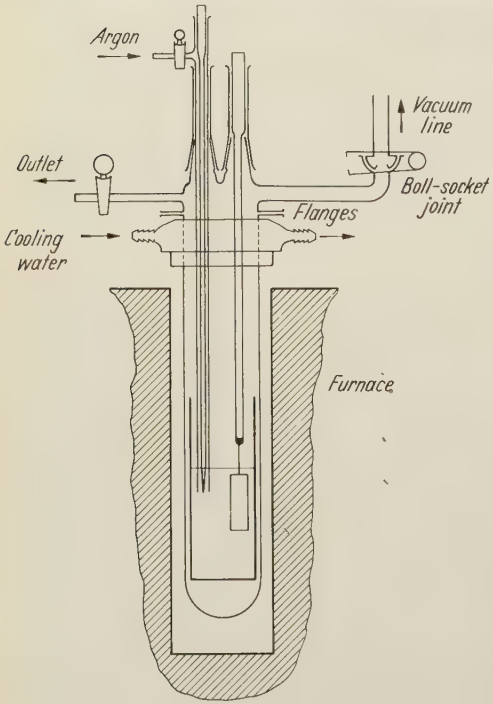


Fig. 5. Device for high temperature technique

High Temperature Techniques

The basic procedures of furnace design, temperature control etc. are well known and the only factor to be separately emphasised here is the desirability of being able to see the melt and electrode system. This can be achieved by use of an immersion heater in the melt or by using a counter-balanced furnace which can be lowered momentarily to expose the high-temperature cell.

Chemical reactivity, particularly of metals, is much greater at elevated temperatures and to exclude air and water vapour, a gas-tight envelope is

* Kindly lent to us by Dr. D. W. Turner of this department.

essential. That shown in Fig. 5 allows flexibility of electrode positioning even under a vacuum of 10^{-4} mm Hg. The purification procedure for halide melts has already been described elsewhere [4,5]. The vacuum melting, treatment with HCl or chlorine, and pre-electrolysis is essential and up to 48 hours pre-electrolysis may be required before a sufficiently low residual current is obtained (but see below). The maintaining of a pure molten salt system then depends only on the continued exclusion of air, and water vapour and, ultimately, on the life-time of the melt containor.

Properties of Molten Salt Systems

It is sometimes assumed that the solvent melts such as alkali or alkaline earth halides in which the reducible compound is dissolved serve as an indifferent base electrolyte, such as aqueous KCl, but this is never so. Such a melt serves usefully as the base electrolyte but it is never indifferent because of the solubility of alkali and alkaline earth metals in their salts [1,2]. This has several consequences.

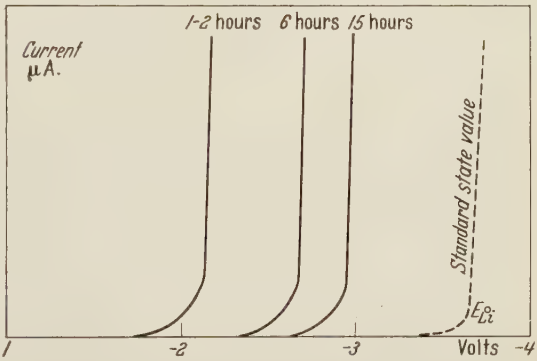


Fig. 6. Variation of decomposition potential of the LiCl –KCl eutectic with time of pre-electrolysis in vacuo

1. The decomposition potential of the solvent melt is not a constant at a particular temperature but depends on the activity of dissolved alkali metal which can have any value between 0 and 1 depending, for example, on the degree of pre-electrolysis. Thus in Fig. 6, successive polarograms during the pre-electrolysis in vacuo of LiCl-KCl eutectic are seen to move to more negative values as the alkali metal activity builds up.

2. The equilibrium between the metals and their salts e.g. $M + xLiCl \rightleftharpoons MCl_x + xLi$, can be displaced without large changes in free energy. This leads not only to reactivity and mobility of metal phases in contact with the melt but also to appreciable participation of the alkali metal ion in the reduction process. Thus, limiting currents for substances reduced in the LiCl-KCl eutectic at voltages more negative than -2.5 to -2.7 V are likely to be completely obscured by the alkali metal reduction current even though the corresponding E° for the eutectic is ~ -3.6 V.

3. Displacement of the above equilibrium may remove deposited metal from the electrode surface. Certainly, the activity of the deposited metal

is usually not constant, for the equation

$$E = \text{constant} + \frac{RT}{nF} \ln(i_d - i)$$

is not obeyed whereas the relation between E and $\ln(i_d - i)/i$ is linear and has the slope predicted by the Heyrovsky-Ilkovič equation[3]. This suggests only a current-dependent surface activity of metal which could result from chemical reaction of the deposited metal, direct solution of it into the melt or, as Delimarskii[3] has suggested, from diffusion of the metal into the electrode material. Again, it is probable that all three processes are a feature of cathodic processes in melts.

Summary

Although the use of micro-electrodes is sufficiently well developed for quantitative analysis of certain molten salt systems to be possible, their general application requires a greater understanding of the equilibrium properties of melts, dissolved metals and metal surfaces at high temperatures.

References

[1] Bronstein and Bredig: J. Amer. chem. Soc. **80**, 2077 (1958). — [2] Dean, quoted by Kolk, McKenna and Sibert: Horizons Inc. Final Progress Report 1955. — [3] Delimarskii: Uspechi Chim. **23**, 766 (1954). — see also: Delimarskii and Panchenko: Dokl. Akad. Nauk SSSR **91**, 115 (1953); Delimarskii and Gorodisku: Dopovidi Akad. Nauk Ukrain. RSR, **1955**, 540; Delimarskii and Kalabalina: Ukrain. Chim. Ž. **23**, 584 (1957); Chovnyk: Sbornik obšč. Chim. Akad. Nauk SSSR **1**, 179 (1953); Dokl. Akad. Nauk SSSR **100**, 495 (1955); Ž. Russ. Fis.-Chim. **30**, 277 (1956); Lyalikov and Karmazin: Zavodskaja Laborat. **14**, 138 (1948); Lyalikov and Glazer: Zavodskaja Laborat. **15**, 909 (1949); Panchenko: Ukrain. Chim. Ž. **21**, 468 (1955); **22**, 153 (1956); Black, E. D., and T. de Vries: Analyt. Chemistry **27**, 906 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 203 (1956); Okada, Kawane and Mashino: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 437 (1958). — [4] Inman: Thesis (London) 1957; Flengas: J. Chem. Soc. (London) **1956**, 534. — [5] Laitenin, Furguson and Osteryoung: J. Electrochem. Soc. **104**, 516 (1957). — [6] Lyalikov: Ž. anal. Chim. **8**, **38** (1953); Hills, G. J., Inman and Young: Comm. Int. Therm. Cinetic. Electrochem., **1956** (Butterworths, London 1958). — [7] Stern: J. physic. Chem. **60**, 679 (1956).

Dr. G. J. Hills, Imperial College of Science and Technology, Dept. of Chemistry, London S. W. 7

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

Anwendbarkeitsgrenzen der polarographischen Methode in der anorganischen Analyse

Von
F. v. Sturm

Mit 3 Textabbildungen

Einleitung

Um die Anwendbarkeit und die Vorzüge der polarographischen Methode bei der Lösung eines speziellen Problems zu prüfen, braucht der Analytiker nicht nur die Aufzählung der polarographisch bestimmbaren Ionen und Moleküle, sondern auch Angaben über die erreichbare Genauigkeit, über die Erfassungsgrenze und über die Grenzverhältnisse.

Wenn auch die Fragen nach den Bestimmungsgrenzen exakt nur für einen bestimmten Depolarisator in einem definierten Elektrolyten (Matrix) zu beantworten sind, so soll doch durch die im folgenden beschriebenen Versuche Einblick in *die* Eigenarten der polarographischen Methoden, sowohl der klassischen als auch der square wave-Polarographie, verschafft werden, die die Anwendbarkeitsgrenzen bedingen.

Reproduzierbarkeit*

Messung von Halbstufenpotentialen ($E_{1/2}$) und Spitzenpotentialen (E_p)

Halbstufenpotentiale von gut ausgebildeten Stufen sind mit einer Genauigkeit von 1 mV anzugeben, wenn man die Messung um den Spannungsabfall im Elektrolyten und Zellkreis korrigiert oder nach der Dreielektrodentechnik[6] verfährt. Noch mit 0,05 ml Lösung und Depolarisatormengen von einigen Mikrogrammen läßt sich diese Genauigkeit erreichen[5].

Spitzenpotentiale. Man kann mit Hilfe der vom square wave-Polarographen[1] während der Aufnahme geschriebenen Spannungsmarken das Spitzenpotential E_p gegen eine innere Elektrode (Bodenquecksilber, Graphit-, Wolframstab) aus dem Polarogramm ablesen. Mit einer durch Diaphragma abgetrennten Gegenelektrode mit definiertem Potential läßt sich nur polarographieren, wenn durch die von Breyer u. Mitarb.[2] vorgeschlagene pool-condenser-Schaltung der Wechselstromwiderstand zwischen Gegenelektrode und Analysenlösung verkleinert wird. Wenn man sich bei der Auswertung auf die vom Polarographen geschriebenen

* Auf die experimentellen Bedingungen, unter denen die hier wiedergegebenen Reproduzierbarkeiten zu erreichen sind, wurde in einer früheren Arbeit[4] eingegangen.

Spannungsmarken verläßt, so muß man mit Schwankungen von 10 mV rechnen. Mit der Dreielektrodentechnik erhielten wir die genauesten Werte; die Reproduzierbarkeit von E_p betrug dabei ± 2 mV. Bei reversiblen Reduktionen stimmte E_p mit $E_{1/2}$ innerhalb der Streugrenze überein.

Messung von Grenzströmen (i_d) und Spitzenströmen (i_p)

Auf die Messung der Grenz- und Spitzenströme gründet sich die quantitative Auswertung einer Stromspannungskurve. Die Reproduzierbarkeiten von i_d und i_p bedingen die Genauigkeit der quantitativen polarographischen Analyse und sind daher für den Analytiker von besonderem Interesse.

In Tab. 1 sind die Reproduzierbarkeiten der Spitzenströme i_p und Grenzströme i_d für eine Reihe von Depolarisatoren aufgeführt. Die Auswertung der Gleichspannungspolarogramme wurde sowohl durch Differenzbildung aus den an zwei festgelegten Potentialen nach und vor

Tabelle 1. *Reproduzierbarkeiten bei i_d- und i_p-Messungen*

Depolarisator	Konzentration m	Reproduzierbarkeit v. $\boxed{i_d}$ (in Prozent) polarograph. Auswertung bei $E^1/_2$	polarograph. Auswertung d. Differenzb.	polarom. Auswertung d. Differenzb.	Konzentration m	Reproduzierbarkeit von $\boxed{i_p}$ (in Prozent)
Tl^+	10^{-3}	0,7 3 (Mikrozelle)	0,7	0,3	10^{-5}	0,5
Mn^{2+}	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	1,2	0,7	0,6	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	3,5
S	10^{-3}	1,3	1,1	0,3	10^{-5}	2
Zn^{2+} : Cd^{2+} Verhältnis	$4 \cdot 10^{-3}$: $1 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,6	0,4	$4 \cdot 10^{-5}$: $1 \cdot 10^{-5}$	1,4
Cd^{2+}	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$ $0{,}5 \cdot 10^{-6}$	2 17			$0{,}5 \cdot 10^{-5}$ $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ $0{,}5 \cdot 10^{-7}$	1,8 3 14 (Mikrozelle) 10
$C_6H_5NO_2$	10^{-3}	4	3,5	2,5	10^{-5}	1,1
Ascorbinsäure	10^{-3}	1,2	0,8	0,9	10^{-5}	4

dem Halbstufenpotential vermessenen Strömen (für polarometrische und polarographische Aufnahmen) als auch durch Vermessen der Stufenhöhe — nach Verlängern von Grund- und Grenzstrom — bei $E_{1/2}$ (für polarographische Aufnahmen) vorgenommen. Die Spitze im Wechselspannungspolarogramm wurde gegen den linear interpolierten Grundstrom

vermessen. Die Reproduzierbarkeiten von i_p sind — die gesteigerte Empfindlichkeit des square wave-Polarographen nützend — an 100fach verdünnteren Depolarisatorlösungen gemessen.

Der Depolarisator Tl^+ ist als Vertreter der anorganischen Ionen ausgewählt, die in einem mittleren Spannungsbereich reversibel reduziert werden.

Die Mn^{2+}-Reduktion steht als Beispiel für eine irreversible Reduktion im negativen Spannungsbereich.

Der elementare Schwefel wurde in methanolischer Lösung polarographiert.

Die Bestimmung eines Konzentrationsverhältnisses stellt ein für die Polarographie günstiges Anwendungsbeispiel dar und wurde hier an Zn^{2+}- und Cd^{2+}-Ionen enthaltenden Lösungen durchgeführt.

Die Verschlechterung der Reproduzierbarkeiten beim Übergang zu verdünnten Lösungen ist am Cd^{2+}-Ion als Depolarisator demonstriert.

Die Reproduzierbarkeiten sind mit den bei der Untersuchung organischer Depolarisatoren (Reduktion des Nitrobenzols, Oxydation der Ascorbinsäure) beobachteten verglichen.

Die Auswertung durch Differenzbildung liefert reproduzierbarere i_d-Werte als die bei der Vermessung im Halbstufenpotential, jedoch wird bei der Differenzmethode immer ein Ladestromanteil miterfaßt. Das muß bei der Berechnung der Analyse bei Verwendung von Vergleichslösungen oder nach der Eichzusatzmethode berücksichtigt werden.

Absolute polarographische Bestimmungen sind mit einem Fehler von $\pm$ 2,5% behaftet. Die Fehlerbreite kann auf $\pm$ 1% verkleinert werden, wenn die Diffusionsstromkonstante mit dem dazugehörigen Y-Wert ($= m^{-1/6}t^{1/6}$) angegeben wird.

Die Auswahl geeigneter Capillaren ist von ausschlaggebender Bedeutung, wenn man die optimalen Reproduzierbarkeiten erreichen will. In einer früheren Arbeit[4] wurde den Capillareneigenschaften besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Bestimmungsgrenzen

Grenzkonzentration und kleinste Menge

Die Grenze der Bestimmbarkeit eines einzelnen Ions in bezug auf seine Konzentration für reversible Reaktionen liegt in der Gleichspannungspolarographie bei 10^{-6} m, in der square wave-Polarographie bei $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ m; für irreversible Reaktionen bei $5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $5 \cdot 10^{-6}$ m. Die für die Ionen Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, In^{3+}, Tl^+ und Mn^{2+} mit dem square wave-Polarographen experimentell bestimmten Grenzkonzentrationen in Mikrogramm/Milliliter sind in Tab. 2 aufgenommen.

Zur Analyse von kleinen Substanzmengen (Mikroanalyse) kann man von der Möglichkeit Gebrauch machen, kleine Volumina polarographieren

zu können. In einer bereits beschriebenen Mikrozelle[5] lassen sich bei einem Einsatz von 0,05 ml Lösung Halbstufenpotentiale und Grenzströme zuverlässig vermessen. Je nach Stufenausbildung schwankt die Erfassungsgrenze zwischen 10^{-6} und 10^{-8} g bei der Gleichspannungspolarographie und 10^{-7} und 10^{-9} g bei der square wave-Polarographie. In Tab. 2 sind die mit dem square wave-Polarographen in der Mikrozelle bestimmten Erfassungsgrenzen in Mikrogrammen für einige, häufig polarographisch bestimmte Metallionen aufgenommen. Die Grenzen der Gleichspannungspolarographie liegen etwa eine Zehnerpotenz höher. In einer Capillarzelle[5] läßt sich das einzusetzende Volumen auf 5 μl reduzieren.

Tabelle 2. *Erfassungsgrenzen*
(mit dem square wave-Polarographen bestimmt)

	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	In^{3+}	Tl^{+}	Mn^{2+}
Grenzkonz. μg/ml	0,07	0,01	0,005	0,005	0,04	0,1
Erfassungsgr. μg	0,007	0,004	0,001	0,0015	0,01	0,01

Grenzverhältnisse

Als großer Vorteil der Polarographie wird gern herausgestrichen, daß in ein- und derselben Lösung mehrere Elemente durch *eine* polarographische Aufnahme bestimmt werden können. Dabei müssen jedoch die Depolarisatoren in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Liegen Depolarisatoren in großem Überschuß gegenüber dem zu bestimmenden vor — wie das häufig in der Spurenanalyse der Fall ist — so sind der Bestimmung meist durch die Größe des Überschusses Grenzen gesetzt. Dieses soll im folgenden theoretisch und experimentell für die Gleichspannungs- und die square wave-Polarographie untersucht werden.

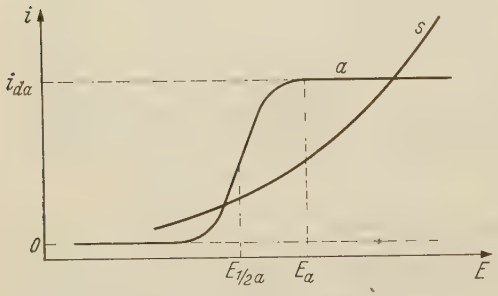


Abb. 1. Gleichspannungspolarogramm für den zu bestimmenden Depolarisator, *a*, und für die Substanz im Überschuß, *s* (schematisch)

Wenn das Ion *a* neben einem Überschuß einer Substanz *s*, die bei negativerem Potential (Halbstufenpotential $E_{1/2s}$) reduziert wird, bestimmt werden soll, so ist das Grenzverhältnis der Konzentrationen C_s/C_a dann erreicht, wenn bei dem Potential E_a der der Reduktion von *a* zugeordnete Strom noch *g*-mal größer ist als der von *s* (Abb. 1). E_a bezeichnet dabei die Spannung, bei der der Grenzstrom i_{da} erreicht ist. Je nach Stufenausbildung (Reversibilität, Wertigkeit) liegt E_a 50—200 mV negativer als $E_{1/2a}$. Der Faktor *g* richtet sich nach den Ansprüchen, die

an die Sicherheit der Vermessung gestellt werden. g wird im allgemeinen zwischen 2 und 5 liegen. Bei Anwendung der Heyrovský-Ilkovič-Gleichung[3] für die Stufenform von s (Annahme einer reversiblen Reduktion, ohne Wanderungsstrom) läßt sich folgendes Grenzverhältnis ableiten:

$$\frac{C_s}{C_a} = \frac{n_a}{g \cdot n_s} \left(10^{(E_a - E^1/_{2s}) n_s / 0{,}059} + 1\right).$$

n_a und n_s sind die Wertigkeiten des Umsatzes von a und s. Bei dieser Formel, die nur über die bei einem speziellen Fall zu erwartende *Größenordnung* des Grenzverhältnisses Auskunft geben soll, kann das Verhältnis $\sqrt{D_s}/\sqrt{D_a}$ als 1 angenommen werden; D_s und D_a sind die Diffusionskoeffizienten von s und a in der betrachteten Grundlösung. Für den Fall, daß s bei positiverem Potential reduziert wird, kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis. ΔE ist hier gleich $E^1/_{2s} - E_{a'}$; $E_{a'}$ liegt 50—200 mV positiver als $E^1/_{2a}$.

Zur Ableitung des Grenzverhältnisses in der square wave-Polarographie benutzen wir eine entsprechende Festlegung der Grenze (siehe Abb. 2): Wenn beim Potential E_{pa}, dem Spitzenpotential von a, der Spitzenstrom i_{pa} nur noch g-mal größer als i_s ist, so ist die Bestimmungsgrenze erreicht.

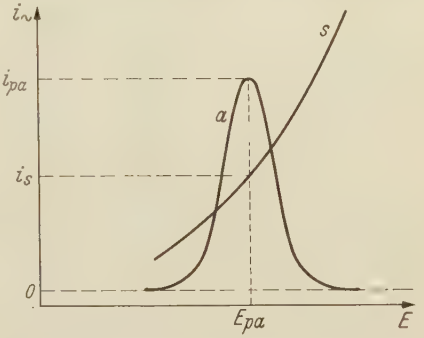


Abb. 2. Square wave-Polarogramm für den zu bestimmenden Depolarisator, a, und für die Substanz im Überschuß, s (schematisch)

Bei Annahme reversiblen Verhaltens von a und s und bei Anwendung der Barker-Gleichung[1] für die Wellenform läßt sich das Grenzverhältnis ableiten:

$$\frac{C_s}{C_a} = \frac{0{,}25 \cdot {n_a}^2}{g \cdot {n_s}^2} \cdot \frac{(1 + 10^{(E_{pa} - E_{ps}) n_s / 0{,}059})^2}{10^{(E_{pa} - E_{ps}) n_s / 0{,}059}}.$$

Auch bei dieser Ableitung wurde $\sqrt{D_s}/\sqrt{D_a}$ näherungsweise gleich 1 gesetzt. Nach unseren Erfahrungen liegt bei $g = 1$ schon eine ausreichende Trennung vor. Für den Fall, daß s bei einem positiveren Potential als a reduziert wird, ergibt sich die entsprechende Gleichung mit $\Delta E = E_{ps} - E_{pa}$. Die Formel kann nicht mehr gelten, wenn die Spitzenpotentiale von a und s sich um weniger als 40 mV unterscheiden; in diesen Fällen gibt es keine Trennung mehr.

Die Ergebnisse seien nun mit experimentell bestimmten Grenzverhältnissen verglichen. In Abb. 3 sind die Grenzverhältnisse bei der Bestimmung von Pb^{2+}-Ionen in salzsaurer Lösung, neben Fremdionen im Überschuß, in Abhängigkeit von deren Reduktionspotential aufgetragen.

Die ausgezogene Linie endet bei dem mit dem Gleichspannungspolarographen, die gestrichelte Fortsetzung bei dem mit dem square wave-Polarographen gefundenen Grenzverhältnis. Die dünn ausgezogenen Kurven sind nach der Gleichung für die Grenzverhältnisse in der square wave-Polarographie für $g = 1$, $n_a = 2$ und $n_s = 1$ bzw. 3 berechnet. Im Bereich von $\Delta E < 0{,}5$ V gibt die Formel die Abhängigkeit der Grenzverhältnisse von ΔE und n_s befriedigend wieder. Die Grenzverhältnisse

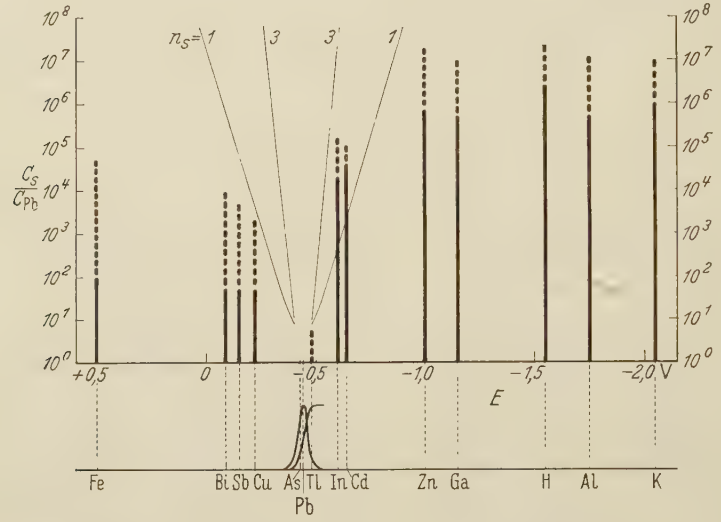


Abb. 3. Grenzverhältnisse bei der Bestimmung von Pb^{2+} neben anderen Kationen in salzsaurer Lösung (für die Gleichspannungs- und square wave-Polarographie)

im Falle einwertiger Reduktionen (Cu^+, Tl^+) entsprechen den Werten auf der Kurve für $n_s = 1$, während die Grenzverhältnisse für Cd^{2+} und In^{3+} größer sind. Wie erwartet, ist dabei das Grenzverhältnis C_{In}/C_{Pb} größer als das von C_{Cd}/C_{Pb}. ΔE ist zwar im Falle des In^{3+} um etwa 40 mV kleiner, doch überwiegt hier der Einfluß der höheren Wertigkeit des Umsatzes. Liegt das Reduktionspotential von s mehr als 0,5 V negativer, so kann — auch im square wave-Polarogramm — keine Störung der Bestimmung durch das Überschußmetall festgestellt werden. Das Grenzverhältnis ist dann allein festgelegt durch die Sättigungskonzentration des Salzes im Überschuß und durch die kleinste, noch bestimmbare Konzentration von a. Die Grenzverhältnisse bei der Gleichspannungspolarographie erreichen in diesem Bereich den Wert von etwa 10^6, während für die square wave-Polarographie der Wert um eine Zehnerpotenz größer ist — als Folge der gesteigerten Empfindlichkeit der Methode.

Bei voraufgehender Reduktion des Überschußmetalls bleiben die Grenzverhältnisse um mehrere Zehnerpotenzen kleiner. In der klassischen

Polarographie ist bei 50- bis 100fachem Überschuß die Grenze erreicht; die Unsicherheit der Stufenhöhe von s kommt dann in die Größenordnung der Stufenhöhe von a. Auch mit dem square wave-Polarographen erreicht man die theoretisch erwarteten Grenzverhältnisse bei weitem nicht. Doch zeigt sich gerade in diesem Bereich die square wave-Polarographie mit 10^2- bis 10^3mal größeren Grenzverhältnissen der Gleichspannungspolarographie überlegen.

Zusammenfassung

Es wird ein Versuch zur Beschreibung der Anwendbarkeitsgrenzen der Gleichspannungs- und square wave-Polarographie unternommen durch Messung der 1. Reproduzierbarkeiten von Halbstufen- und Spitzenpotentialen, von Grenz- und Spitzenströmen, 2. Erfassungsgrenzen (Mikroanalyse) und 3. Grenzverhältnisse (Spurenanalyse).

Herrn Dr. G. Iwantscheff, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, sei für sein förderndes Interesse, Fräulein M. Kaukewitsch und Herrn R. W. Schulte für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Messungen gedankt.

Literatur

[1] Barker, G. C., u. I. L. Jenkins: Analyst **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1953). — Barker, G. C.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 118 (1958); vgl. diese Z. **165**, 442 (1959). — [2] Breyer, B., F. Gutman u. S. Hacobian: Austral. J. Sci. Res. A **4**, 595 (1951). — [3] Ilkovič, D.: Collect. Trav. Chim. Tchécoslov. **6**, 498 (1934). — Heyrovský, J., u. D. Ilkovič: Collect. Trav. Chim. Tchécoslov. **7**, 198 (1935). — [4] v. Sturm, F.: diese Z. **166**, 100 (1959). — [5] v. Sturm, F.: J. polarograph. Soc. **1958**, 28. — [6] Vlček, A. A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 862 (1954).

Dr. F. v. Sturm, Forschg.-Lab. der Siemens-Schuckertwerke, Erlangen, Werner-von-Siemens-Str. 50

CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Schweiz

Die Anwendung der Polarographie in der industriellen Praxis

Von

W. Büchler

Mit 2 Textabbildungen

Gleich zu Beginn des Arbeitens mit dem Polarographen stellte sich uns das Problem der Bezugselektrode. Man möchte die gewonnenen Werte möglichst übersichtlich einordnen, stößt aber sofort auf Schwierigkeiten, wenn bei jeder Änderung des Leitsalzes oder des Puffersystems sich das Potential der Bezugselektrode ebenfalls verschiebt, wie es bei

der Quecksilber-Bodenelektrode der Fall ist. Der von uns benützte Apparat — es handelt sich um den Kathodenstrahlpolarographen K 1000 der Firma Southern Instruments — ließ sich nun auf einfache Weise mit einer Kalomel-Bezugselektrode versehen. Die Elektrode ist mit einer Klammer an der Halterung der Capillare befestigt, die Verbindung zur polarographischen Zelle wird durch ein der Capillare parallel laufendes Glasrohr hergestellt, das mit Agar-Kaliumchlorid gefüllt und durch eine poröse Glasfritte abgeschlossen ist (Abb. 1).

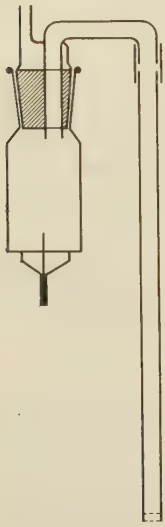


Abb. 1. Bezugselektrode

Durch diese Anordnung läßt sich die gleiche Bezugselektrode für alle 3 thermostatisierten Meßzellen ohne Umstecken der Kontakte verwenden. Entgegen den Angaben der Literatur über die Unbeständigkeit der Agarbrücke hatte bei uns die Bezugselektrode eine Lebensdauer von durchschnittlich einem halben Jahr. Das Ende wurde auch dann nicht durch ein Vergilben oder Austrocknen des Agars herbeigeführt, sondern lediglich durch Bruch des Glasrohres. Diese Elektrode hat sich bei uns bis heute ohne Ausnahme gut bewährt.

Eine Nebenaufgabe, die meist nicht erwähnt wird, stellt die Reinigung des Quecksilbers dar. Die Destillation in einer Vakuumapparatur mit elektrischer Heizung zeigte unerwartete Schwierigkeiten. Das Quecksilber verhielt sich anfänglich normal, dann aber, nachdem ein wenig überdestilliert war, begann es plötzlich in das Vorratsgefäß zurückzufließen. Dabei strömte die ganze Menge heißen Quecksilbers durch den PVC-Schlauch zurück, der entgegen allen Erwartungen dieser Belastung standhielt. Als Ursache stellte sich heraus, daß das Quecksilber größere Mengen Zink enthielt, das bei der Destillation offenbar einen genügend hohen Dampfdruck erzeugte, um das Quecksilber zurückzutreiben. Mehrmaliges Durchfließenlassen durch eine Kolonne mit Salpetersäure hatte offensichtlich zur Entfernung des Zinks nicht genügt. Zur besseren Reinigung wurde deshalb das Quecksilber mit starker Natronlauge überschichtet und mit Hilfe eines Vibro-Mischers darin so fein verteilt, daß eine gleichmäßige graue Suspension entstand. Nach dieser Behandlung ließ sich das Quecksilber normal destillieren.

Beim Thermostaten erwies es sich wegen der Algenbildung als nötig, das Wasser bei Nichtgebrauch abzulassen, was sich durch Anbringen eines einfachen T-Stückes mit Hahn in der Einflußleitung bewerkstelligen ließ. Um nun aber zu verhindern, daß die Heizung des Thermostaten eingeschaltet werden kann, ohne daß sich Wasser im Gefäß befindet, haben

wir ein Relais davorgeschaltet, das durch eine Kaltkathodenröhre* betätigt wird. Diese Elektronenröhre ist deshalb besonders für diesen Zweck geeignet, weil sie einerseits keine Heizung benötigt, also immer betriebsbereit ist, und weil andererseits ein Strom von wenigen μA zur Steuerung genügt. Sobald das Wasser eine durch eine kleine Platinelektrode bestimmte Höhe erreicht hat, fließt genügend Strom um die Röhre zu zünden und damit die Heizung einzuschalten. Auf diese Art ist es uns gelungen, die ganze Einrichtung betriebssicher zu gestalten (Abb. 2).

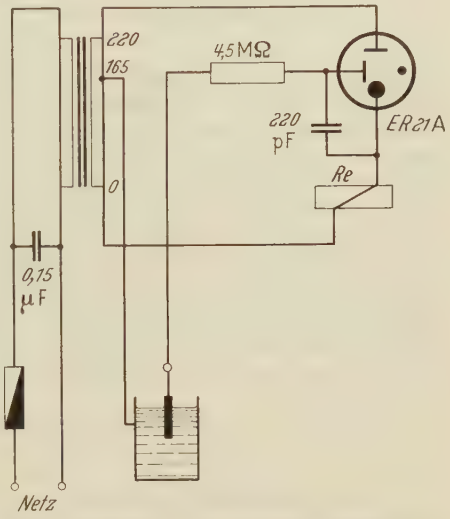


Abb. 2. Einrichtung zur automatischen Einschaltung des Thermostaten

Als Anwendungsbeispiel sei die *Bestimmung von Kupfer und Blei in Lebensmittelfarbstoffen* angeführt, wofür der Polarograph wohl besonders geeignet ist. Da der Aufschluß der organischen Substanz mit Schwefelsäure zuviel Zeit erforderte, wandten wir die zeitsparende Veraschung mit Magnesiumnitrat[1] an und fanden, daß sie sich für die polarographische Bestimmung vorzüglich eignet.

Zur Veraschung vermischt man 1 g der organischen Substanz gut mit 4 g Magnesiumnitrat und erhitzt im offenen Tiegel, wobei nach kurzer Zeit die Reaktion einsetzt und die Substanz verbrennt. In Spuren vorhandene Metalloxyde werden durch das entstandene Magnesiumoxyd adsorbiert und nach dem Lösen des gesamten Rückstandes in 45 ml n Salzsäure polarographisch bestimmt. Da die gewöhnlichen Porzellantiegel bei dieser Behandlung Schwermetalle in der Größenordnung von 10 μg abgeben, ist für genauere Bestimmungen die Veraschung in einem Quarztiegel auszuführen. Nach dieser Methode läßt sich die Spurenbestimmung von Kupfer und Blei in organischen Substanzen in 45 min vollständig durchführen.

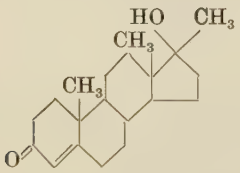
Als zweites Beispiel diene die *Bestimmung von Molybdän in V 4 A-Stahl.* V4A enthält gegenüber V2A noch 2,5% Molybdän. Diesem Molybdängehalt wird von seiten des Betriebsingenieurs beim Bau der Apparaturen großer Wert beigelegt. Die Bestimmung von Molybdän in saurer Lösung ist als stark p_H-abhängig bekannt[2], ergibt aber im allgemeinen keine gut reproduzierbaren Werte. Wir fanden, daß die Bestimmung in Salzsäure-Ammoniumcitrat als Leitsalz gute Resultate liefert. Besonderes Gewicht

* Kaltkathodenröhre ER 21 A der Fa. Elesta A.G., Bad Ragaz (Schweiz). Das vollständige Relais ist unter der Bezeichnung KS 11 B erhältlich.

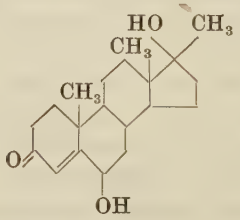
ist auf das Lösen zu legen. Beim heißen Lösen in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Salpetersäure ist ein Säureverlust nicht zu vermeiden, die Stufenhöhe ist aber von der totalen Säuremenge abhängig. Die Abtrennung des Molybdäns von den Begleitelementen läßt sich bequem an einem Kationenaustauscher ausführen, da nur Molybdän als Anion vorliegt.

Arbeitsvorschrift. 1 g Metallspäne löst man mit 5 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Salzsäure bei Raumtemperatur auf, was ungefähr 15 min dauert. Nach Versetzen mit 100 ml Wasser kocht man auf, um die letzten Reste in Lösung zu bringen. Nach dem Abkühlen läßt man diese Lösung durch eine Ionenaustauschersäule mit Amberlite IR 120 in der H^+-Form fließen, spült mit Wasser nach und füllt das Eluat auf 500 ml auf. 50 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml 2 n Salzsäure und 20 ml Ammoniumcitratlösung und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. In dieser Lösung, die ein p_H von 2,0 besitzt, bestimmt man das Molybdän polarographisch. Die Stromspitze liegt bei −650 mV, gemessen gegen ges. Kalomel-Elektrode. Bei einem Gehalt von 2,5% Mo erreicht man eine Genauigkeit von ±0,1%.

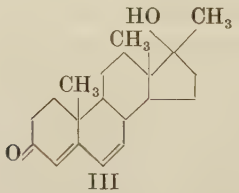
Als letztes Beispiel sei die *Bestimmung von Methyltestosteron I neben 6-Oxy-methyltestosteron II und 6-Dehydro-methyltestosteron III* erwähnt.



I



II



III

In einer tschechischen Arbeit[3] ist die Bestimmung, nicht aber die Trennung des Methyltestosterons von den beiden andern Substanzen erwähnt. Es zeigte sich nun, daß in einer 50%igen Äthanollösung, die 0,1 m an Tetramethylammoniumchlorid ist, sich alle 3 Verbindungen nebeneinander polarographisch bestimmen lassen. Mit einer Stromspitze bei −1350 mV wird als erstes 6-Dehydro-methyltestosteron gemessen, gefolgt von 6-Oxy-methyltestosteron bei −1500 mV und zum Schluß von Methyltestosteron bei −1620 mV. Diese drei Verbindungen lassen sich bis zu einer unteren Grenze von 10^{-4} m nebeneinander im Konzentrationsverhältnis 1:10 mit einer Genauigkeit von ±5% bestimmen. Die Dauer der ganzen Analyse beträgt 20 min.

Besondere Erwähnung verdient die Tatsache, daß der Apparat trotz seines komplizierten Aufbaues bei uns während $2^1/_2$ Jahren täglich 8 Std ohne Störungen im Betrieb gestanden hat.

Summary

It is suggested that a calomel reference electrode and a relay for the thermostat be used in order to give greater reliability and to ensure directly comparable readings when working with the cathode ray polarograph. Simple working methods are given for the quantitative determination of copper and lead in organic substances, molybdenum in steel, and also methyl-testosterone, 6-oxy-methyl-testosterone and 6-dehydro-methyl-testosterone when present together.

Literatur

[1] Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 1945, p. 9. — [2] v. Stackelberg, M.: Polarographische Arbeitsmethoden, 1950, p. 144. — [3] Zuman, P., J. Tenygl u. M. Březina: Chem. Listy **47**, 1152 (1953); vgl. diese Z. **145**, 380 (1955).

Dr. W. Büchler, CIBA Aktiengesellschaft, Analytische Abteilung, Basel (Schweiz)

Farbwerke Hoechst AG, Analytisches Laboratorium

Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen

Von
M. Herrmann

Durch Anwendung der Kathodenstrahlpolarographie können zeitraubende Trennungsmethoden oft vermieden werden. Nachfolgend wird über Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen K 1000 der Southern Instruments berichtet. Während beim konventionellen Polarographen die Aufnahme eines Polarogramms über eine Vielzahl von Quecksilbertropfen verläuft, wird bei der Kathodenstrahlpolarographie ein vollständiges Polarogramm an einem einzelnen Tropfen innerhalb weniger Sekunden aufgezeichnet. Man stellt die Tropfdauer der Capillare auf etwa 7 sec ein und läßt den Tropfen zunächst 5 sec wachsen. Dann legt man in den letzten 2 sec an die Meßzelle eine linear ansteigende Spannung von 0,3 V/sec an und nimmt die Stromspannungskurve auf, deren Verlauf auf dem nachleuchtenden Schirm der Kathodenstrahlröhre sichtbar gemacht wird. Das Wachstum des Quecksilbertropfens in den letzten 2 sec ist relativ gering, so daß die Stromspannungskurve durch die Vergrößerung der Quecksilberoberfläche nur unwesentlich beeinflußt wird. Die aufgezeichnete Welle ist etwa $^1/_2$ min lang sichtbar, so daß genügend Zeit vorhanden ist, die Stufenhöhe mit Hilfe eines eingravierten Gitternetzes zu vermessen.

Die Empfindlichkeit des neuen Gerätes ist in vielen Fällen bis zu 2 Zehnerpotenzen besser. Die Kurvenform von Kathodenstrahlpolarogrammen weicht von den herkömmlichen bedeutend ab. Die Kurven besitzen ein Maximum. Dieses Maximum kommt dadurch zustande, daß beim Erreichen des Reduktionspotentials des Depolarisators zunächst eine unverbrauchte Lösung von diesem bis an die Elektrodenoberfläche heranreicht, während später eine Herandiffusion aus immer größerer Entfernung erfolgen muß (G. F. Reynolds u. H. M. Davis[2]).

J. E. B. Randles[1] hat bewiesen, daß die Höhe der Spitze proportional der Konzentration des Stoffes ist, der an dieser Stelle sein Reduktionspotential hat.

Mittels der Kathodenstrahlpolarographie lassen sich quantitative Bestimmungen von Stoffen durchführen, deren Halbstufenpotentiale nur um 0,1 V auseinanderliegen. Mit Hilfe eines eingebauten RC-Gliedes am Eingang des Y-Verstärkers der Kathodenstrahlröhre kann man die Ableitung der Stromspannungskurve erhalten, d. h. man bekommt die Steilheit der Tangente der ursprünglichen Kurve. Dieses Zusatzgerät ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Elementen, deren Halbstufenpotentiale nur 40 mV auseinanderliegen. Die in der abgeleiteten Kurve auftretenden Maxima entsprechen ungefähr den Halbstufenpotentialen der konventionellen Polarographie.

Zum Zubehör ist zu erwähnen, daß das Polarographierstativ gut durchkonstruiert ist; 3 Meßzellen stehen in einem thermostatisierten Wasserbecken; während eine Probe polarographiert wird, können 2 weitere bereits mit Stickstoff entlüftet werden, so daß bei Serienanalysen eine Zeitersparnis bei den Vorbereitungen entsteht.

Es hat sich als notwendig erwiesen, das Quecksilber mindestens 2mal, besser sogar 3mal im Vakuum zu destillieren, da sonst Fehlanalysen bei der Bestimmung von Spuren vorkommen können.

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit des Gerätes ist es unbedingt ratsam, die verwendeten Chemikalien auf Reinheit zu untersuchen, z. B. enthielt bei einer Zinnspurenanalyse eine zur Reduktion von Eisen verwendete Ascorbinsäure einen 5fach höheren Sn-Gehalt als die Probe.

An einigen Beispielen seien die Vorteile bei der Verwendung des Kathodenstrahlpolarographen aufgezeigt.

Die *Bestimmung von Zinkspuren im Kobaltnaphthenat* gehört zu den schwierigeren Analysen. Eine direkte polarographische Bestimmung war bisher nicht möglich, da die Halbstufenpotentiale sich nur um 50 mV unterscheiden. Selbst durch Zusatz von Komplexbildnern ist eine Trennung kaum möglich, vor allem nicht bei hohen Co-Gehalten. Bisher wurde nach Zerstörung der organischen Substanz durch Extraktion mit Dithizon in Gegenwart von Kaliumcyanid das Zink vom Kobalt abgetrennt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde auf dem

Wasserbade abgedampft, erneut mit Schwefelsäure/Salpetersäure zerstört und dann erst das Zink polarographisch bestimmt. Bei großen Kobaltgehalten war selten eine völlige Trennung des Zinks vom Kobalt zu erreichen, so daß eine weitere Extraktion eingeschaltet werden mußte.

Mit dem neuen Gerät läßt sich die Analyse wesentlich einfacher durchführen. Nach Zerstörung der organischen Substanz wird ein Teil der Lösung mit Acetatpuffer versetzt, dann mit Salzsäure auf p_H 2—3 gebracht, etwas Ascorbinsäure zugegeben, entlüftet und anschließend von —0.8 V ab polarographiert. Die Differenz der Halbwellenpotentiale reicht aus, um die Zinkbestimmung durchführen zu können. Sicher erfaßbar sind noch Zn-Gehalte von 0,1 μg/ml Lösung. Während für die erste Methode ein Zeitaufwand von mindestens 5—6 Std erforderlich ist, läßt sich nach der neuen Methode die Analyse in knapp 1 Std bewältigen.

Bei der Bestimmung von Zinn neben Blei wurde bisher Zinn vorher durch Ausschütteln mit Kupferron abgetrennt, da schon kleine Pb-Mengen bei der Polarographie stören. Sehr häufig traten Störungen auf, wenn die Substanz noch Eisen enthielt, das mit Kupferron ebenfalls extrahierbar ist. Die polarographische Stufe des Eisens liegt etwas vor der Sn-Stufe und läßt sich nicht in allen Fällen durch Komplexbildner oder durch Reduktion beseitigen.

Nach der neuen Methode wird das Sn nicht mehr abgetrennt, sondern in der Aufschlußlösung direkt bestimmt. Störungen durch Eisen werden durch Reduktion mit Ascorbinsäure verhindert und die Bleistufe durch Zugabe einer kleinen Menge Tetraphenylarsoniumchlorid soweit verschoben, daß die Sn-Stufe gut auszuwerten ist. Bei einem Startpotential von —0,3 V wird polarographiert, es lassen sich bei mittlerer Empfindlichkeit noch Sn-Gehalte unter 0,1 μg/ml erfassen.

Bei der Cadmium-Indium-Bestimmung sind auf dem normalen Polarogramm gerade noch 2 Stufen erkennbar; nimmt man das abgeleitete Polarogramm auf, so lassen sich noch 0,1 μg/ml Indium neben 0,5 μg/ml Cadmium bestimmen.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß alle Bestimmungen, die mit einem konventionellen Polarographen durchgeführt werden können, sich auch mit einem Kathodenstrahlgerät ausführen lassen, wobei auf jeden Fall eine Zeitersparnis eintritt und normalerweise auch eine höhere Empfindlichkeit erreicht wird.

Literatur

[1] Randles, J. E. B.: Trans. Faraday Soc. **44**, 322 (1948). — [2] Reynolds, G. F., u. H. M. Davis: Analyst **78**, 314 (1953); vgl. diese Z. **141**, 433 (1954).

Dr. M. Herrmann, Farbwerke Hoechst AG, Analyt. Laboratorium, Frankfurt/Main-Hoechst

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, Royal Arsenal, Woolwich, London (England)

The Polarography of Aluminium

By

G. F. Reynolds

With 3 Figures in the Text

Introduction

After a general study of the subject the work on the polarography of aluminium was divided into two parts. The first, which forms the basis of this paper, was concerned with a detailed study of the method of Willard and Dean[15]. This method makes use of the fact that polarographic reduction of certain azo dyes is quantitatively modified by aluminium, providing a very sensitive method for the determination of this element.

The second part of the work was related to the study of the direct determination of aluminium in a calcium chloride base electrolyte. Methods of this sort have been suggested from time to time, but all have been of little practical use. This is because the wave due to the reduction of hydrogen ion procedes the aluminium step. Therefore if the p_H of the solution is too low the aluminium step will be masked, but if it is too high the aluminium will be precipitated. The p_H range over which satisfactory polarography may be carried out is too narrow and critical for analytical purposes and moreover, it varies with aluminium concentration.

In spite of the unpromising results of other workers we have been able to develop a satisfactory method for the direct polarography of aluminium over a wide range of concentration. This work has been carried out by means of our linear-sweep cathode ray polarograph[3,12]. Its detailed discussion is outside the scope of the present paper, but full details, together with a study of the interfering elements and means for eliminating most of them, have been published elsewhere[14].

The Aluminium-Dye Reaction

The work of Willard and Dean[15] involved the use of several azo dyes, of which the most satisfactory was Pentachrome Violet S.W. This dye is the sodium salt of 5-sulpho-2-hydroxy-α-benzene-azo-β-naphthol. The British equivalent is Solochrome Violet R.S. This dye reduces at the dropping mercury electrode to give a step having a p_H-dependant half-wave potential of about -0.3 volt vs. S.C.E. These authors showed that in the presence of aluminium this wave is reduced in height and a second wave appears at a potential about 0.2 volt more negative. The shapes of the two waves are shown in Fig. 1.

We have confirmed these findings of Willard and Dean and have made a wide study of the elements which interfere with the reaction. This has shown that large excesses (up to one thousandfold) of beryllium, boron, calcium, manganese, magnesium and zinc do not interfere[9]. The noninterference of beryllium was of considerable interest, since it was required to determine traces of aluminium in this element; a problem which had proved almost impossible to solve by any other method. By using this reaction we have now been able to develop a procedure for the successful determination of as little as 6 ppm of aluminium in beryllium[10].

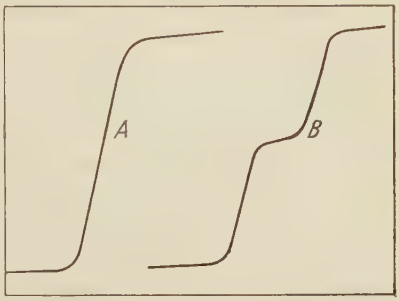


Fig. 1. Steps due to Solochrome Violet R.S. *A* Aluminium absent; *B* Aluminium present (5 μg/ml). p_H 4.6

We have also shown, or confirmed, that cobalt, nickel, iron, titanium and vanadium form complexes with the dye which interfere with the aluminium determination. Copper forms an insoluble complex. Anions such as fluoride, citrate and oxalate compete with dye for the available aluminium so that the dye-aluminium step is reduced in height. Under selected conditions this is quantitative and we have published methods for the determination of fluoride in this way[1,6,7].

A primary interest in this work was the mechanism of the aluminium-dye reaction and the nature of the complex formed. This is considered to be important since with proper understanding of the processes involved it may be possible to extend the use of azo dyes and similar materials toprovide simple, and perhaps specific, methods for other metals, such as magnesium and calcium, to which polarography is normally difficult, or impossible, to apply. For this reason a number of physicochemical studies have been made the more important of which are described below.

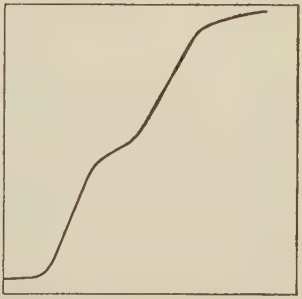


Fig. 2. Solochrome Violet R.S. in presence of 5 μg Al/ml at p_H 6.5

Effect of p_H

For this study a large number of solutions each containing the same concentration of dye and aluminium, but of different p_H, were prepared and polarographed. The height of the aluminium step was then plotted against p_H. The resulting graph showed a steady state between p_H 4.2 and 5.0 and a second steady state in the range p_H 5.75 to 7.0. At higher p_H values unstable conditions were encountered. The height of

the step at the second steady state was greater than that in the range p_H 4.2 to 5.0, but the step shape was less satisfactory as shown in Fig. 2.

Determination of Electron Transfer

Determination of "n", the number of electrons involved in the reaction was carried out by the "arithmetic average" method of Reynolds and Shalgosky[13].

A small volume of an aluminium-dye solution was electrolysed at the dropping mercury electrode for several successive, known periods of time. The height was determined after each electrolysis. The results were paired in all possible ways and the arithmetic average found.

The results at p_H 4.6 were 2.11 for the free dye and 3.81 for the dye aluminium step. These obviously correspond to 2 and 4 electrons respectively.

Combining Ratios

Combining ratios were determined by the method of Job[5]. Equimolar solutions of aluminium and solochrome violet R.S. were mixed in volume ratios ranging from 9 : 1 to 1 : 9. Polarography of the solutions was carried out and a graph plotted of step height obtained against the aluminium-dye concentration ratio. The curve obtained at p_H 4.6 is shown in Fig. 3. The combining ratio is given by the point at which the intersection of the two arms of the curve occurs.

The determination was also carried out at p_H 6.5. For this work the linear-sweep cathode ray polarograph was employed, because it gave better resolution of the poorly-shaped steps.

The combining ratios of dye to aluminium obtained were 1 : 2.17 (1 : 2) at p_H 4.6 and 1 : 2.74 (1 : 3) at p_H 6.5.

Studies of other Azo Dyes

A number of other azo dyes have also been studied in the presence and absence of aluminium. The results obtained cannot be discussed here but these, and the various determinations outlined above have been fully reported elsewhere[11]. The purpose of these studies was to investigate the behaviour of dyes which had either different numbers of substituent groups, or groups in different positions on the molecule.

Discussion and Conclusions

From the above experiments, and others not described, it has been concluded that two distinct complex species are formed between the dye and aluminium. One stable in the range 4.2 to 5 and the other between 5.7 and 7. The second of these has not been previously reported. Results also indicate that the reduction is similar to that of azobenzene.

$$ArN = N\,Ar + 2H^+ + 2e \rightarrow Ar\,NH - NH\,Ar\,.$$

This is supported by the variation of the half-wave potential of the free dye with p_H which is governed by:

$$E_{1/2} = +0.06 - 0.07\ p_H\,.$$

The reduction has been shown not to be reversible.

The value of 4 electrons obtained for "n" in the case of the complex at p_H 4.6 indicated that, although complexed, the two dye molecules are reducing by a mechanism similar to that of the free dye. The shift of half-wave potential of the complex at p_H 4.6 is governed by:

$$E^1/_2 = -0.24 + 0.06\ p_H\,.$$

It is hoped to establish sufficient thermodynamic data to calculate the stability constant for this complex.

The unsatisfactory shapes of the waves obtained at p_H 6.5 made reliable values of "n" difficult to obtain. The ratio of the aluminium-dye step heights, however, indicated, as might be expected a value of $n = 6$. If this value is assumed the diffusion coefficient for this species works out at $0.52 \cdot 10^{-5}\ cm^2\ sec^{-1}$, which is more probable than any obtained when other values "n" are assumed.

The work of other authors on the complexes of other metals with azo dyes has also been studied. These have included complexes of cobalt, nickel, copper and chromium. All combine with one dye molecule. Cobalt, nickel and copper complex with dyes having only one ortho-OH group. A fused ring structure has been assigned to the chromium complexes[2]. The parent substance, azobenzene has also been studied in relation to its cis-trans isomerism, which has been shown to exist by Winkel and Siebert[16] and by Hartley[4]. The relative stability of these isomers has been discussed by Pauling[8], who has shown from considerations of interatomic distances and bond angles the trans form is stable and coplanar, but the cis form is always rotated to at least 50°.

Five possible structural isomers are theoretically possible in the case of the diortho-substituted azo dyes. Most of these cannot become sufficiently coplanar to form complexes.

From all these considerations, and others not reported here we conclude that aluminium forms a true Werner complex with an orthohydroxy-azo dye by the replacement of the hydrogen of the hydroxy groups, and the acceptance of an electron pair from the nitrogen atoms in resonance. The configuration of the dye molecules in the complex is "trans". Failure to obtain a shift of half-wave potential with azo dyes having only one ortho hydroxy group indicates that aluminium does not chelate into a simple ring system. Alternatively if this type of complex is formed, it is not sufficiently stable to be detected by shift of half-wave potential. It is

more probable that, during the heating at 70° C for 10 minutes, which is necessary to produce the aluminium-dye step, a fused ring structure is formed in which ortho hydroxy group linkages on the "trans" dye molecule are as nearly "cis" and coplanar as is permitted by the spatial

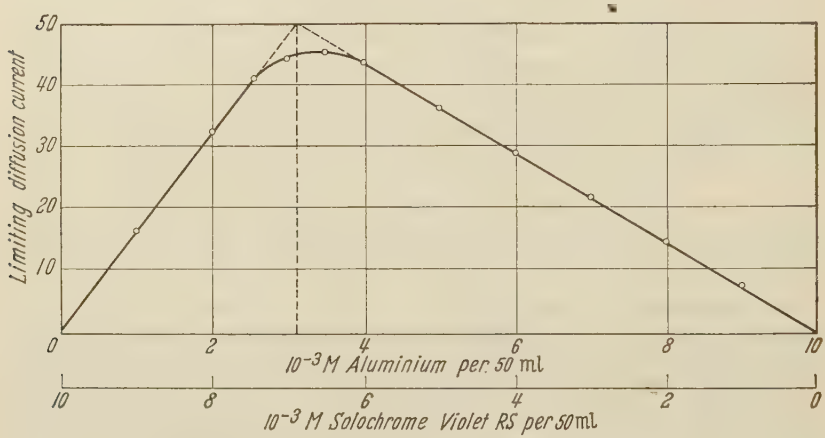


Fig. 3. Determination of Al-Solochrome Violet R.S. ratio at p_H 4.6 (Job's method)

arrangement of the aluminium bonds. In the case of Solochrome Violet R.S. the aluminium dye ratio indicates that two fused rings are formed, satisfying the aluminium co-ordination number of 6. The complex formed at p_H 6.5, which has an aluminium : dye ratio of 1 : 3 cannot have this structure, since it would require an impossible aluminium co-ordination number of 9. Further studies will be necessary to elucidate the structure of this complex.

References

[1] Beveridge, J. S., B. J. MacNulty, G. F. Reynolds and E. A. Terry: Analyst **79**, 267 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 388 (1955). — [2] Callis, C. F., N. C. Nielsen and J. C. Bailer, jr.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 3461, 6019 (1952). — [3] Davis, H. M., and J. E. Seaborn: Electronic Engng. **25**, 314 (1953). — [4] Hartley, G. S.: J. chem. Soc. (London) **1938**, 633. — [5] Job, P.: Ann. Chim. (Paris) **9**, 13 (1928). — [6] MacNulty, B. J., G. F. Reynolds and E. A. Terry: Analyst **79**, 190 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 387 (1955). — [7] MacNulty, B. J., G. F. Reynolds and E. A. Terry: Nature (London) **169**, 888 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 369 (1953). — [8] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, New York 1948, p. 128. — [9] Perkins, M., and G. F. Reynolds: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 616 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 283 (1959). — [10] Perkins, M., and G. F. Reynolds: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 625 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 209 (1959). — [11] Perkins, M., and G. F. Reynolds: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 54, 194 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 284 (1959). — [12] Reynolds, G. F., and H. M. Davis: Analyst **78**, 314 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 433 (1954). — [13] Reynolds, G. F., and H. I. Shalgosky:

Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 386 (1954). — [14] Reynolds, G. F., and T. J. Webber: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 293, 406 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 128 (1959). — [15] Willard, H. H., and J. A. Dean: Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **133**, 439 (1951). — [16] Winkel, A., and H. Siebert: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 670 (1941).

G. F. Reynolds, M. Sc., Chem. Inspectorate, Ministry of Supply, Royal Arsenal, Woolwich, London, Great Britain

---

Institut für anorg. Chemie der Universität Kiel

Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure

Von

Harry Hahn und Klaus Grasshoff

Mit 7 Textabbildungen

Kieselsäure bildet unter geeigneten Bedingungen mit Molybdationen eine Heteropolysäure der Zusammensetzung $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, die Molybdatokieselsäure. Diese intensiv gelb gefärbte Verbindung selbst oder ihre tiefblau gefärbte reduzierte Form werden sehr häufig für photometrische Bestimmungen des Siliciums verwendet. Da diesen Bestimmungsmethoden jedoch, insbesondere bei Verwendung der reduzierten Form der Molybdatokieselsäure Mängel anhaften, wurde untersucht, ob sich die polarographische Reduktion der Molybdatokieselsäure für eine quantitative Bestimmung des Siliciums eignet.

Nach Strickland[6] existieren in wäßriger Lösung, abhängig von dem Verhältnis der Molybdationen- zur Wasserstoffionenkonzentration zwei Formen der Molybdatokieselsäure; nähere Angaben über den Unterschied zwischen diesen Formen werden jedoch nicht gemacht. Ihrem Verhalten nach ist diese Verbindung eine starke vierbasische Säure. Bei der Reduktion geht sie unter Aufnahme von vier Reduktionsäquivalenten in eine tiefblau gefärbte Verbindung bisher unbekannter Zusammensetzung über.

Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure sind bisher drei Arbeiten[1,5,6] veröffentlicht worden, von denen sich jedoch nur die von Boltz, Mellon u. de Vries[1] näher mit dem polarographischen Verhalten dieser Verbindung befaßt. Danach bildet die Molybdatokieselsäure nur eine deutlich ausgebildete Stufe bei einem Potential von etwa −0,55 Volt (SCE). Die Stufe ist proportional der Konzentration der Molybdatokieselsäure. Die Autoren halten die Reduktion für irreversibel.

Es wurde von uns zunächst das polarographische Verhalten reiner Molybdatokieselsäure untersucht. Für die polarographische Untersuchung stand ein Polarograph Type PO3 der Firma Radiometer, Kopenhagen

zur Verfügung. Als Elektrolysiergefäß diente eine für unsere Zwecke verbesserte Zelle der gleichen Firma, als Gegenelektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Zur Entlüftung der Proben wurde in der Regel 30 min Wasserstoff durchgeleitet. Die p_H-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Philips durchgeführt.

Nach den Erfahrungen der bisher bekannten Verfahren mußte die Reduktion der Molybdatokieselsäure in einer ausreichend gepufferten Lösung durchgeführt werden. Für die polarographische Reduktion erwies sich nach unseren Untersuchungen eine Pufferlösung von Natriumcitrat und Salzsäure vom p_H 2,5 am geeignetsten. Als Maximumdämpfer wurde eine 0,01%ige Lösung eines Arylalkylsulfonats der Firma Böhme, Fettchemie (Pril) verwendet, das für die polarographischen Zwecke besonders rein hergestellt war. Es erwies sich den sonst üblichen Dämpfern insbesondere der Gelatine gegenüber weit überlegen.

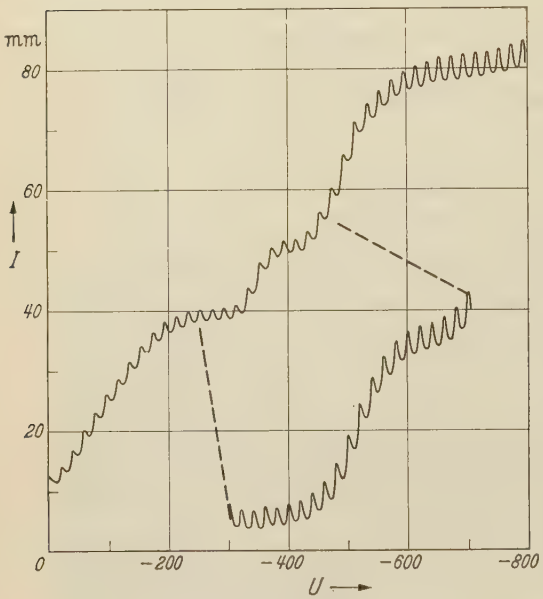


Abb. 1. Polarogramm der Molybdatokieselsäure in Citratpuffer

Abb. 1 zeigt ein in dieser Lösung erhaltenes Polarogramm der Molybdatokieselsäure. Es treten drei Stufen auf, von denen die mittlere bei einem Halbstufenpotential von etwa −0,35 Volt der Heteropolysäure zuzuschreiben ist, da nur die erste und dritte Stufe durch Molybdatzugabe erhöht werden und somit dem Molybdän zuzuschreiben sind. Die Lage der drei Stufen zueinander ist, so weit die mittlere, der Molybdatokieselsäure zuzuschreibende Stufe, überhaupt auftritt, in allen untersuchten Pufferlösungen und bei allen p_H-Werten die gleiche. Versuche, die Halbstufenpotentiale durch Zugabe von Komplexbildnern auseinanderzuziehen, um die Stufe der Molybdatokieselsäure besser von der zweiten Molybdänstufe zu trennen, waren vergeblich, da dadurch lediglich die Ausbildung der Grenzströme nur schlechter wurde.

Da neben der Stufe der Molybdatokieselsäure stets auch die beiden Stufen des Molybdäns auftreten, muß die Heteropolysäure in Lösung

zu einem gewissen Betrag in Silicat- und Molybdationen dissoziiert sein. Aus der Konzentration der Molybdationen läßt sich berechnen, daß die Molybdatokieselsäure in Lösung etwa zu 50% zerfallen ist. Die von Boltz, Mellon u. de Vries der Molybdatokieselsäure zugeschriebene Stufe entspricht der zweiten Molybdänstufe. Die von diesen Autoren festgestellte Proportionalität der Höhe dieser Stufe mit der Konzentration der Heteropolysäure läßt sich durch ihren Zerfall in Lösung erklären, da bei gleichen Bedingungen die Konzentration der Molybdationen auch der Konzentration der Molybdatokieselsäure proportional ist. Der Zerfall der Molybdatokieselsäure in Lösung deutet darauf hin, daß es sich bei

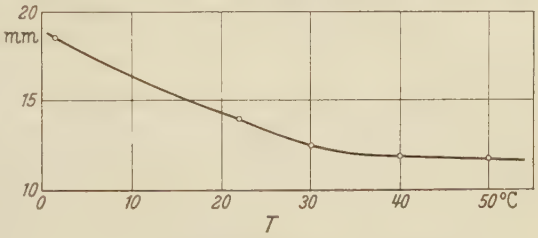


Abb. 2. Stufenhöhe der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

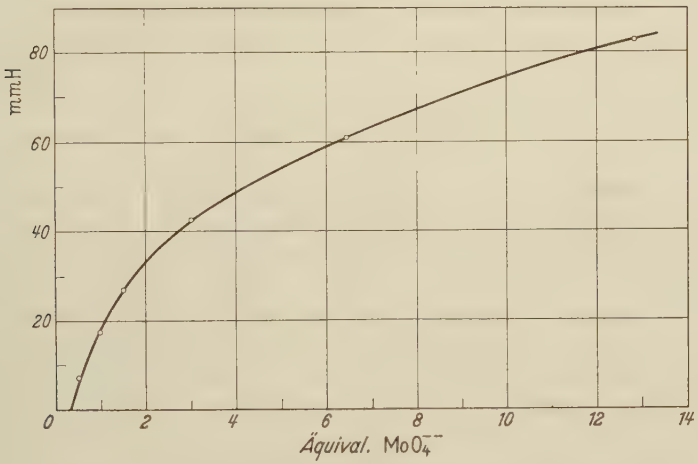


Abb. 3. Bildung von Molybdatokieselsäure als Funktion der zugesetzten Menge MoO_4^{2-}. 1 Äquival. = 12 MoO_4^{2-}; Empfindlichkeit 1:100

ihrer Bildung aus Silicat- und Molybdationen um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Das Vorliegen eines Gleichgewichts läßt sich auch durch die Abnahme der Stufenhöhe der Heteropolysäure mit steigender Temperatur (vgl. Abb. 2) sowie durch die erhöhte Bildung mit steigender Molybdatkonzentration (vgl. Abb. 3) beweisen. Die rechnerische Auswertung dieser Meßreihe ergab eine lineare Beziehung zwischen der Wurzel der Molybdatkonzentration und der Menge der gebildeten

Heteropolysäure. Für die Zerfallsreaktion der Molybdatokieselsäure ergibt sich danach folgende sehr wahrscheinliche Formulierung:

$$H_4[Si(Mo_{12}O_{40})] + 6H_2O = H_4SiO_4 + 2H_3(H_3Mo_6O_{21}).$$

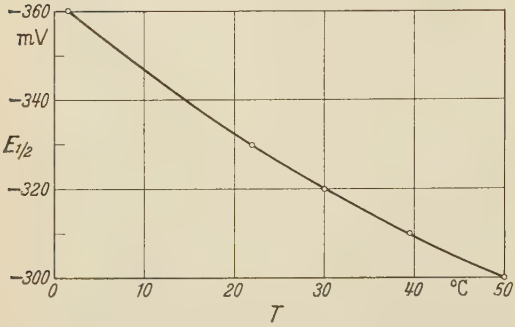


Abb. 4. Halbstufenpotential der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

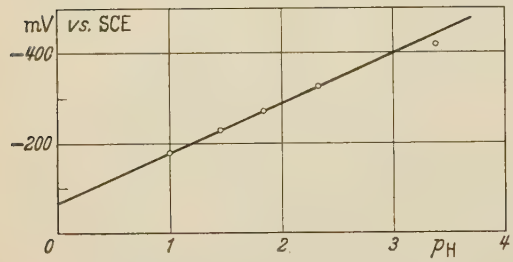


Abb. 5. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Molybdatokieselsäure vom p_H

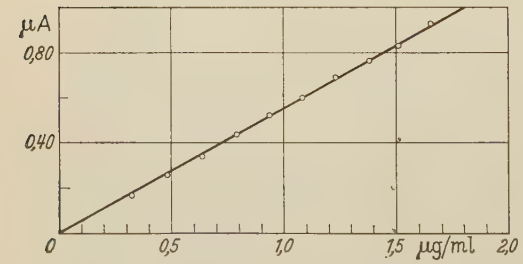


Abb. 6. Eichkurve 1 (0,3—1,7 µg Si/ml)

Die Existenz der Hexamolybdänsäure im p_H-Bereich von 1,5—5,0 wurde von JANDER[3] nachgewiesen; die gefundene Beziehung zwischen der Molybdatkonzentration und der Menge der gebildeten Molybdatokieselsäure beweist den Zerfall der letzteren in zwei Molekeln Hexamolybdänsäure.

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Temperatur (vgl. Abb. 4) ergab, daß die Elektrodenreaktion zumindestens zu einem großen Teil reversibel ist. Der Quotient $dE_{1/2}/dT$, der nach MEITES[4] ein Maß für die Reversibilität der Elektrodenreaktion ist und bei reversiblen Reaktionen etwa $\pm$ 1 mV/°C beträgt, wurde auf Grund dieser Meßreihe zu + 1,26 mV/°C berechnet.

Fußend auf der Feststellung von STRICKLAND, daß bei der Reduktion der Molybdatokieselsäure vier Reduktionsäquivalente verbraucht werden und der von uns bestimmten Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H-Wert (vgl. Abb. 5) ergibt sich die Beziehung $E_{1/2\,HPS} = 0{,}185\ V + 0{,}11\ p_H$ und somit für die Reduktion der Molybdatokieselsäure an der Quecksilbertropfelektrode folgende wahrscheinliche Formulierung:

$$[Si(Mo_{12}O_{40})]^{4-} + 8H^+ + 4e^- = H_4[Si(Mo_{12}O_{36})(OH)_4].$$

Das Reduktionsprodukt der Molybdatokieselsäure scheint demnach eine schwächere Säure zu sein als diese. Seine Formulierung knüpft an die von Glemser u. Mitarb.[2] in neuerer Zeit gefundenen Reduktionsprodukte von Isopolysäuren des Molybdäns an. Die Richtigkeit dieser Formulierung wird durch Versuche zu einer präparativen Darstellung des Reduktionsprodukts noch geprüft.

Die Reproduzierbarkeit der polarographischen Reduktion der Molybdatokieselsäure wurde in dem Bereich von 0,05—bis 2,5 μg Si/ml untersucht. Die Meßwerte der in diesem Bereich aufgestellten Eichkurven (vgl. Abb. 6 als Beispiel) zeigen eine Streuung von maximal $\pm 5\%$ bei den kleinsten Si-Gehalten.

Für die analytische Bestimmung des Siliciums mußten zunächst die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Molybdatokieselsäure untersucht werden. Um den bei der Polarographie der Heteropolysäure gemachten Erfahrungen zu entsprechen, wurde in salzsaurem Medium und mit einem möglichst großen Überschuß von Molybdat gearbeitet. In der Trägerlösung aus Citrat und Salzsäure läßt sich jedoch die Stufe der Molybdatokieselsäure bei einem großen Überschuß an Molybdat nur schlecht vermessen. Es wurde daher versucht, die gebildete Heteropolysäure durch Ausschütteln mit einem organischen Lösungsmittel von dem Molybdatüberschuß zu trennen. Da die Molybdatokieselsäure jedoch nur in einem gepufferten Medium polarographiert werden kann, mußte sich an die Trennung eine Operation anschließen, die auf einfache Weise gestattet, die Molybdatokieselsäure wieder in die wäßrige Phase überzuführen. Dazu erwies sich Methyläthylketon als besonders geeignet, da ein Zusatz geringer Mengen Salpetersäure die Phasentrennung wieder aufhebt und das Phasengemisch vollkommen homogenisiert. Außerdem wird die Auflösung der Stufen in einer Trägerlösung bei Anwesenheit von Methyläthylketon und Salpetersäure so gut, daß auch die Stufe der Molybdatokieselsäure bei einem großen Molybdatüberschuß gut vermeßbar ist, so daß auf das Ausschütteln der Heteropolysäure schließlich verzichtet werden konnte.

Die Untersuchung der p_H-Abhängigkeit der Bildung der Molybdatokieselsäure ergab in reiner Silicatlösung, im Einklang mit Untersuchungen anderer Autoren, die optimale Bildung bei einem p_H-Wert von 2,6. Was den Einfluß der Molybdatkonzentration auf die Bildung der Heteropolysäure betrifft, erwies sich ein Zusatz der doppelten Menge eines Äquivalents (1 Äquivalent = 12 Mo auf 1 Si) für die Bestimmung des Siliciums als ausreichend. Infolge der Gleichgewichtseinstellung bei der Bildung der Molybdatokieselsäure war bei einer stets konstant gehaltenen Menge an Molybdat bei der Aufstellung einer Eichkurve keine lineare Beziehung zwischen der Siliciumkonzentration und der Stufenhöhe zu erwarten. Wie aus Abb. 7 als Beispiel zu ersehen ist, sind

die Eichkurven auch leicht gekrümmt. Die maximalen Abweichungen von der vorgegebenen Menge in dem Bereich von 0,1—4,0 μg Si/ml sind im Durchschnitt besser als 3%. Die untere Grenze für die Bestimmung des Siliciums liegt etwa bei 0,05 μg Si/ml. Auf Grund der polarographischen Ergebnisse erscheint die Richtigkeit streng linearer Eichkurven bei den photometrischen Verfahren zur Bestimmung des Siliciums zweifelhaft. Eine unter den Bedingungen der polarographischen Bestimmung photometrisch erhaltene Eichkurve hat diese Zweifel voll bestätigt.

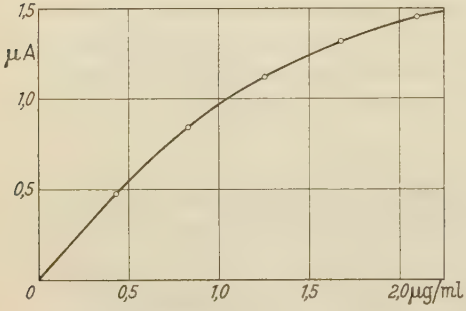


Abb. 7. Eichkurve 2 (0,4—2,1 μg Si/ml)

Um die polarographische Methode zur Bestimmung des Siliciums an einem praktischen Beispiel auszuprobieren, wurde ein Verfahren zur Bestimmung geringer Siliciumgehalte in Aluminiumlegierungen ausgearbeitet. Dazu wurde zunächst eine Eichkurve mit Hilfe einer Silicatstammlösung und reinstem Aluminium (99,996% Al) aufgestellt, nach einer Arbeitsvorschrift, wie sie sich auch für die Legierungen am zweckmäßigsten erwies.

Bei einem Gehalt der Legierung zwischen 0,05 und 0,5% Si werden maximal 0,1 g bzw. auch weniger in einem bedeckten Platintiegel in 15%iger Natronlauge gelöst. Bei eisenhaltigen Legierungen wird etwas H_2O_2 zugegeben, da zweiwertiges Eisen die Bestimmung durch vorzeitige Reduktion der Molybdatokieselsäure stört. Durch vorsichtiges Erwärmen wird der Überschuß an H_2O_2 zerstört und der Aufschluß in 20 ml 1 n Salzsäure gelöst. Hierauf wird mit Hilfe eines p_H-Meters die Lösung mit eingestellter Salzsäure auf den p_H von 1,4 eingestellt und unter ständigem Rühren eine dem Siliciumgehalt entsprechende Menge Molybdatlösung zugefügt*. Genau 10 min danach wird im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt; die Zeitkontrolle nach dem Zusatz der Molybdatlösung ist zur Erlangung übereinstimmender Werte unbedingt erforderlich. 25 ml dieser Lösung werden in einem 50 ml Meßkölbchen zu 10 ml Methyläthylketon gegeben und umgeschwenkt. Man läßt nun diese Lösung vorteilhaft 1 Std stehen, da sowohl die Stufe der Molybdatokieselsäure als auch die Molybdänstufen in Gegenwart von viel Aluminiumchlorid stark zur Bildung von Maxima neigen, durch die längere Einwirkung des Ketons auf das Aluminiumchlorid die Maxima aber kleiner werden. Durch erhöhten Dämpferzusatz lassen sich die Maxima vollkommen unterdrücken. Die Lösung wird anschließend mit 5 ml 0,1%iger Prillösung als Dämpfer versetzt, mit dem Citratpuffer aufgefüllt und ein äquivalenter Teil dieser Lösung in das Elektrolysiergefäß gebracht und nach dem Entlüften polarographiert. Ein Zusatz von Salpetersäure zur Homogenisierung der Lösung ist nicht notwendig, da hier das Aluminiumchlorid die Rolle der Salpetersäure übernimmt. Alle Operationen werden, so weit möglich, nicht in Glas- sondern in Polyäthylengefäßen ausgeführt.

* Bei Anwesenheit von viel Aluminiumchlorid liegt der Bereich der optimalen Bildung der Molybdatokieselsäure bei einem niedrigeren p_H-Wert.

Die für die Molybdatokieselsäure spezifische Stufe liegt bei der Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen zwischen −350 und −400 mV (SCE). Die Stufe ist gut vermeßbar. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen (vgl. Tabelle) liegt im Durchschnitt bei $\pm 3\%$ und darunter. Die Vorteile der polarographischen Bestimmung gegenüber der photometrischen sind folgende:

1. Die Stufe der Molybdatokieselsäure ist spezifisch für den Siliciumgehalt der Probe. Färbende Bestandteile stören die Bestimmung nicht.

2. Für die Bestimmung von Siliciumgehalten unter $0{,}5\%$ sind nur Einwaagen von maximal 0,1 g erforderlich.

3. Für die Untersuchung der Probe nach der Bildung der Molybdatokieselsäure ist keine Zeitbeschränkung vorhanden.

4. Die Dauer einer vollständigen Bestimmung liegt bei Reihenuntersuchungen unter 60 min.

Tabelle. *Siliciumbestimmung in Aluminium**

Si eingewogen µg	Si gefunden µg	Abweichung µg	Abweichung in Prozent	Si eingewogen µg	Si gefunden µg	Abweichung µg	Abweichung in Prozent
50,0	48,0	−2,0	−4,0	300,0	303,8	+3,8	+1,3
50,0	52,0	+2,0	+4,0	300,0	302,0	+2,0	+0,7
100,0	101,1	+1,1	+1,1	400,0	398,0	−2,0	−0,5
100,0	95,6	−4,4	−4,4	400,0	397,0	−3,0	−0,8
100,0	95,6	−4,4	−4,4	400,0	403,0	+3,0	+0,8
200,0	198,6	−1,4	−0,7	400,0	403,0	+3,0	+0,8
200,0	200,0	±0,0	±0,0	500,0	501,0	+1,0	+0,2
200,0	204,5	+4,5	+2,3	500,0	506,0	+6,0	+1,2
200,0	196,0	−4,0	−2,0	500,0	491,0	−9,0	−1,8
300,0	297,3	−2,7	−0,9	500,0	501,0	+1,0	+0,2
300,0	297,3	−2,7	−0,9				

* Das Si wurde jeweils zu 100,0 mg Reinstaluminium zugefügt.

Es ist zu erwarten, daß die polarographische Bestimmung des Siliciums auch bei anderen Legierungen ähnlich gute Resultate liefert und die bisher erhaltenen Resultate sich bei Verwendung eines moderneren Polarographen noch weiter verbessern lassen.

Literatur

[1] Boltz, D. F., T. de Vries u. M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **21**, 563 (1949); vgl. diese Z. **132**, 383 (1951). — [2] Glemser, O., G. Lutz u. G. Meyer: Z. anorg. allg. Chem. **285**, 173 (1956). — [3] Jander, G.: Z. physik. Chem. **185**, 325 (1939). — [4] Meites, L.: Polarographic Techniques, Intersci. Publ. N.Y. 1955. — [5] de Sesa, M. A., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **26**, 1278 (1954); vgl. diese Z. **147**, 366 (1955). — [6] Strickland, J. D. H.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 862 (1952).

Prof. Dr. H. Hahn, Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Institut für Elektrochemie und physikal. Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Wechselstrompolarographie organischer Verbindungen und Lösungsmitteleinfluß

Von

K. Schwabe und H. Jehring

Mit 12 Textabbildungen

Bei polarographischen Arbeiten ist der Chemiker häufig gezwungen, organische Lösungsmittelzusätze zu verwenden. Diese beeinflussen den polarographischen Prozeß. Sowohl für die analytische Praxis als auch für rein wissenschaftliche Arbeiten ist daher die Ermittlung der Ursachen des Lösungsmitteleinflusses von Bedeutung.

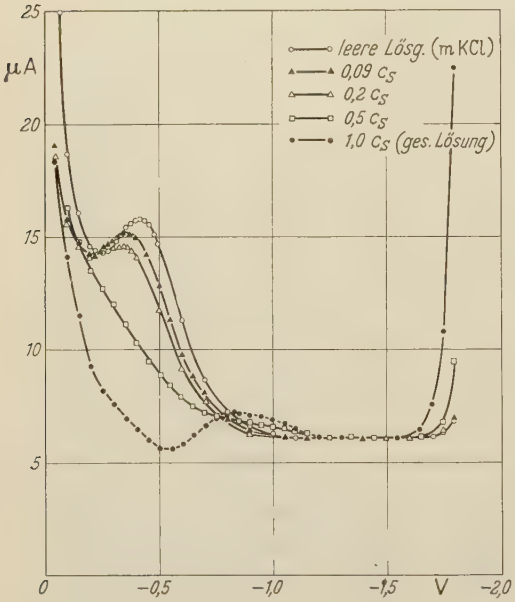


Abb. 1. Diphenylthioharnstoff (25 mV; 60 Hz; 25° C)

Eine besondere Rolle bei diesen Erscheinungen spielen sicher Adsorptionsvorgänge an der Elektrode. Zur Untersuchung dieser auch hinsichtlich anderer Probleme, z. B. Korrosion, interessanten Adsorptionserscheinungen erschien uns die Wechselstrompolarographie geeignet.

Bei der Bearbeitung des Lösungsmittelproblems mit der Breyerschen Wechselstrommethode[1] überlagerten wir der Gleichspannung eine kleine konstante Wechselspannung und registrierten den Wechselstrom als Funktion des Elektrodenpotentials.

Die Impedanz der Hg-Tropfelektrode wird in der reinen Grundlösung von der Doppelschichtkapazität bestimmt, deren Größe von der Zusammensetzung des Leitelektrolyten und vom Elektrodenpotential abhängt.

Befindet sich in der Lösung ein reversibel reduzierbarer Stoff, so fließt beim polarographischen Halbstufenpotential parallel zum Kapazitätswechselstrom ein Reduktionswechselstrom, es entsteht eine Wechselstromwelle.

Gibt man zur leeren Grundlösung anstelle des Depolarisators eine grenzflächenaktive Substanz, so verdrängt diese bei ungeladener oder schwach geladener Elektrode die Ionen des Leitelektrolyten und Wasserdipole aus der Doppelschicht und setzt damit die Doppelschichtkapazität herab. Bei genügend hoher negativer oder positiver Aufladung der Elektrode wird die grenzflächenaktive Substanz unter dem Einfluß des elektrischen Feldes aus der Grenzfläche herausgepreßt und desorbiert. Beim Desorptionspotential entsteht gewöhnlich eine Desorptionswelle (tensammetrische Welle). Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke verhält sich die Lösung wieder wie der reine Grundelektrolyt.

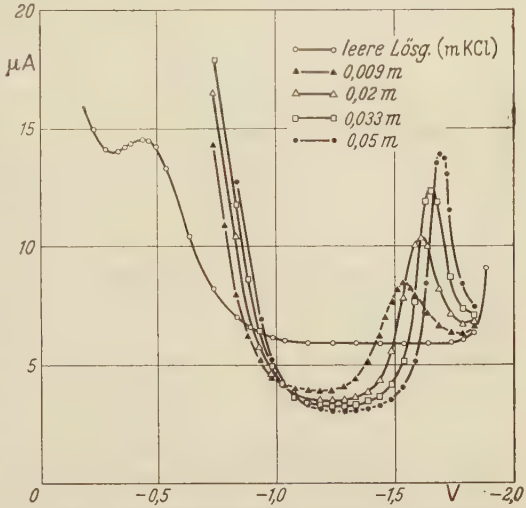


Abb. 2. Tetraäthylammoniumjodid (25 mV; 60 Hz; 25° C)

Capillaraktive Depolarisatoren (z. B. organische Substanzen) rufen sowohl Reduktionswellen als auch die typischen Adsorptionserscheinungen hervor.

Untersucht man schließlich die Lösungen, die neben dem oberflächenaktiven Depolarisator einen zweiten adsorbierbaren Stoff enthalten, so kann man mit Hilfe der Wechselstrommethode feststellen, inwieweit eine gegenseitige Verdrängung aus der Adsorptionsschicht zu erwarten ist.

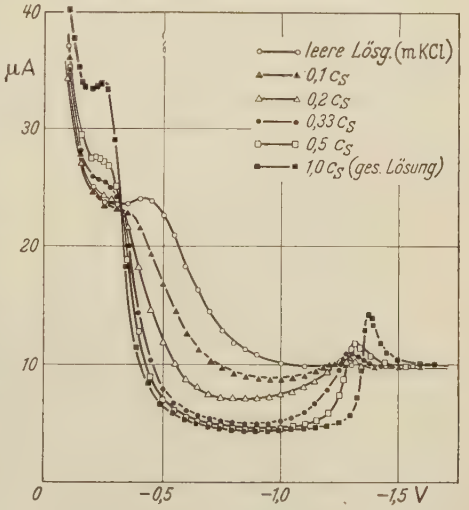


Abb. 3. Dibenzylsulfoxyd (40 mV; 60 Hz; 25° C)

Über diese Erscheinungen liegt aus der Breyerschen Schule eine Menge von Ergebnissen vor, die wir zur Beurteilung der Methode ergänzten und unter anderem auf die Untersuchung des Lösungsmitteleinflusses anwandten.

Zunächst sei dazu mitgeteilt, daß unter anderem Kalium, Natrium und Ammonium im Konzentrationsbereich 10^{-4}—10^{-3} min 0,1 m Tetraäthylammoniumjodidlösung Reduktionswechselstromwellen ausbilden, deren Höhe konzentrationsproportional ist.

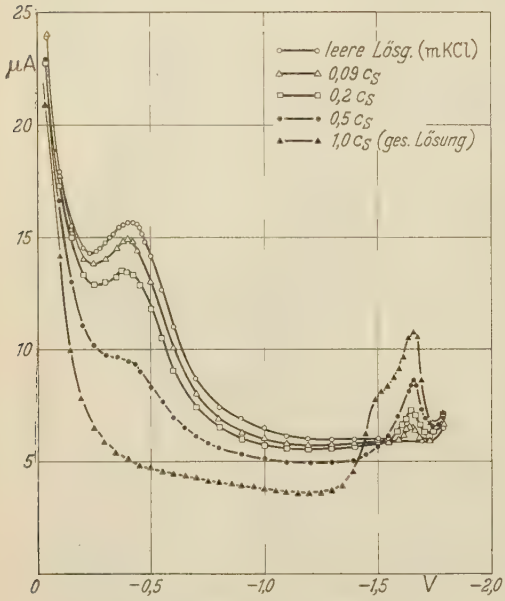


Abb. 4. Polyvinylalkohol (25 mV; 60 Hz; 25° C)

Die Untersuchungen grenzflächenaktiver Stoffe erstreckten wir auf einige bekannte Korrosionsinhibitoren, wie Sulfanilsäure, Urotropin, Propargylalkohol, Tetraäthylammoniumionen, Thioharnstoffverbindungen, Dibenzylsulfoxyd, Tylose, Polyvinylalkohol, sowie auf einige organische Lösungsmittel.

Sulfanilsäure und Urotropin beeinflussen die Doppelschichtkapazität einer 1 m KCl-Lösung nur wenig, wobei Sulfanilsäure vorwiegend bei positiver und Urotropin bei negativer Elektrodenladung adsorbiert wird.

Diphenylthioharnstoff (Abb. 1) wirkt bereits stärker kapazitätserniedrigend und bildet bei höheren Konzentrationen Desorptionswellen

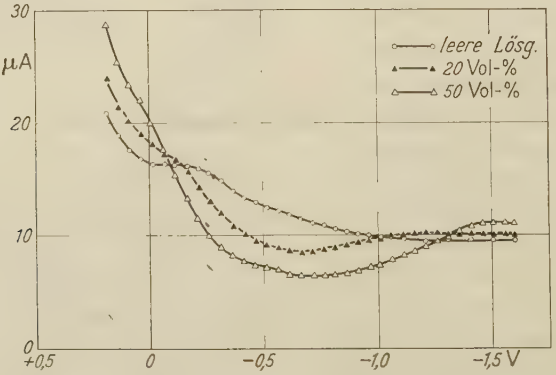


Abb. 5. Methanol in Standardacetatpuffer p_H 4,62 (40 mV; 60 Hz; 25° C)

aus. Die x-Achse gibt das Elektrodenpotential gegen die Normalkalomelelektrode an, in Richtung der y-Achse ist die Stärke des Wechselstromes

aufgetragen. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Konzentrationen, wobei man feststellen kann, daß sich der Einfluß auf die Elektrodenkapazität mit zunehmendem Inhibitorgehalt verstärkt.

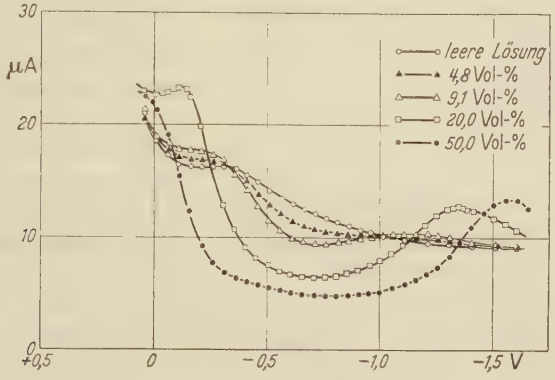


Abb. 6. Äthanol in Standardacetatpuffer p_H 4,62 (40 mV; 60 Hz; 25° C)

Tetraäthylammonium-Ionen (Abb. 2) erzeugen schon bei relativ niedrigen Konzentrationen sehr gut ausgeprägte Desorptionswellen. Mit

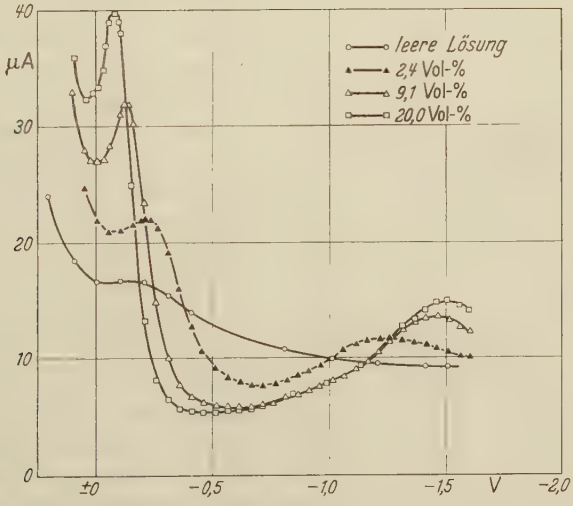


Abb. 7. Dioxan in Standardacetatpuffer p_H 4,62 (40 mV; 60 Hz; 25° C)

zunehmendem Gehalt erfordert der Verdrängungsprozeß höhere elektrische Feldstärken. Der Potentialbereich der Adsorption wird proportional mit dem Logarithmus der Konzentration erweitert.

Bei Dibenzylsulfoxyd (Abb. 3) erhalten wir neben der negativen auch die im positiven Potentialgebiet liegende Desorptionswelle. Die Kapazitätserniedrigung erreicht mit zunehmendem Inhibitorgehalt einen Sättigungswert.

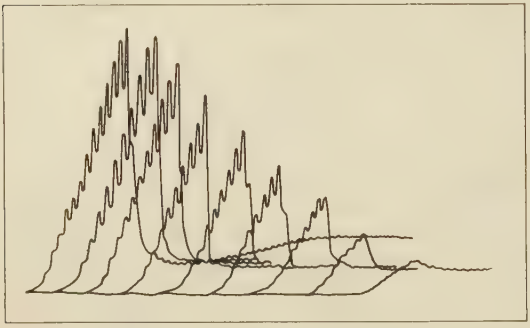


Abb. 8. Dämpfung des O_2-Maximums durch Methanol (0—5—10—20—30 —40—50—60—70% Methanol)

Hochmolekulare Stoffe wie Tylose und Polyvinylalkohol setzen die Doppelschichtkapazität ebenfalls stark herab; das Desorptionspotential ist nur wenig konzentrationsabhängig. Die Desorption des Polyvinylalkohols (Abb. 4) erfolgt bei höheren Konzentrationen wahrscheinlich in zwei Stufen.

Wie schließlich organische Lösungsmittel z. B. Methanol, Äthanol und Dioxan die Elektrodenkapazität beeinflussen, soll an den folgenden Bildern gezeigt werden.

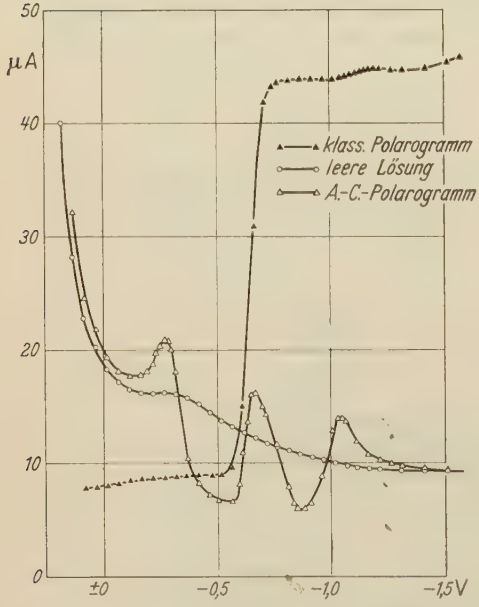


Abb. 9. Campherchinon, $2 \cdot 10^{-3}$ m in Standardacetatpuffer p_H 4,62 (40 mV; 60 Hz; 25° C

Der Verlauf des Kapazitätsstromes in Standardacetat mit 20 bzw. 50% Methanol ist in Abb. 5 aufgetragen.

Beim Äthanol (Abb. 6) sind die Kapazitätserniedrigung und die Desorptionswellen bei der gleichen Konzentration stärker ausgeprägt.

Dioxan (Abb. 7) ruft bereits in etwa 2%iger Lösung deutliche Effekte hervor.

Die Adsorption niederer Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Butanol, äußert sich z. B. noch in der Dämpfungswirkung auf polarographische Maxima. Nach Untersuchungen von K. Schwabe u. U. Mai am Sauerstoff-, Nickel- und Quecksilbermaximum nimmt die Dämpfungswirkung mit der Kettenlänge und der Konzentration des Alkohols zu. Besonders

empfindlich ist das Sauerstoffmaximum, das bereits durch Methanol erheblich erniedrigt wird (Abb. 8).

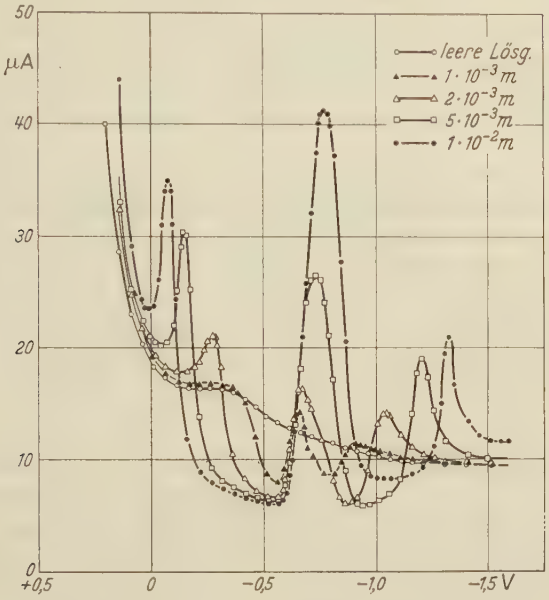


Abb. 10. Campherchinon in Standardacetatpuffer p_H 4,62 (40 mV; 60 Hz; 25° C)

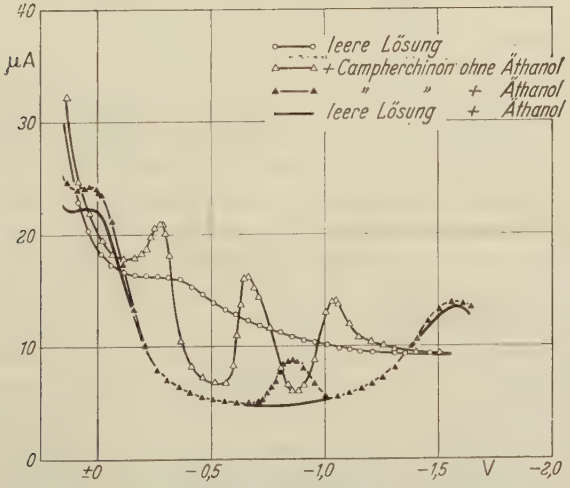


Abb. 11. Campherchinon, $2 \cdot 10^{-3}$ min Standardacetatpuffer + 50 Vol-% Äthanol (40 mV; 60 Hz; 25° C)

Welche Gestalt das Wechselstrompolarogramm eines oberflächenaktiven organischen Depolarisators annehmen kann, zeigt Abb. 9 am

Campherchinon. Beim Halbstufenpotential des klassischen Polarogramms entsteht eine Wechselstromwelle, zu deren beiden Seiten die Kapazität gegenüber der leeren Standardacetatlösung durch Adsorption der oxydierten bzw. reduzierten Form des Depolarisators erniedrigt ist. Das Adsorptionsgebiet wird auf beiden Seiten von je einer Desorptionswelle begrenzt. Mit zunehmendem Campherchinongehalt werden die Wellen höher und der Desorptionsprozeß erfordert größere Feldstärken (Abb. 10).

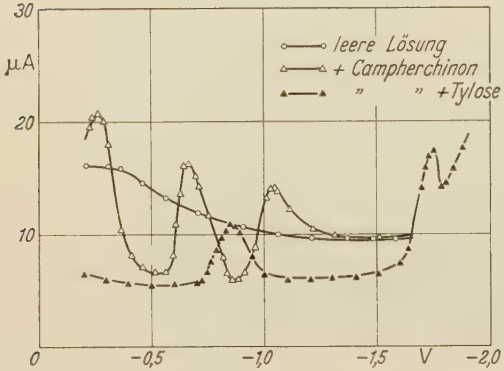


Abb. 12. Campherchinon, $2 \cdot 10^{-3}$ m in Standardacetatpuffer + Tylose [ges.] (40 mV; 60 Hz; 25° C)

Beim Vergleich unserer Aufnahmen der Lösungsmittel, z. B. von 50% Äthanol, mit dem Wechselstrompolarogramm der $2 \cdot 10^{-3}$ m Campherchinonlösung (Abb. 11) im gleichen Grundelektrolyten ergibt sich, daß zur Desorption des Depolarisators bzw. dessen Reduktionsproduktes ein Potential von etwa −0,3 V bzw. −1,05 V gegen die Normalkalomelelektrode* ausreicht. Zur Verdrängung des Äthanols in einer 50%igen Lösung sind dagegen wesentlich größere Feldstärken (±0 V bzw. −1,6 V) nötig, was für eine festere Bindung des Alkohols bei der betreffenden Konzentration in der Adsorptionsschicht spricht.

Das daraufhin mit einer Verdrängung des schwächer adsorbierten Depolarisators durch das in großer Menge vorliegende und fester in der Doppelschicht eingebaute Lösungsmittel zu rechnen ist, zeigt auch das Wechselstrompolarogramm einer Lösung, die Campherchinon ($2 \cdot 10^{-3}$ m) und Äthanol (50%) gleichzeitig enthält (Abb. 11). Der Grundstromverlauf entspricht der leeren Standardacetatlösung mit 50% Äthanol. Beide Desorptionswellen des Campherchinons sind ausgelöscht, und an deren Stelle treten die bei höheren Potentialen liegenden Desorptionswellen des Alkohols. Die Reduktionswelle des Depolarisators ist erniedrigt und ins Negative verschoben. Ähnlich wie Äthanol verhalten sich auch Methanol und Dioxan.

Den gleichen Effekt erzielt man, wenn man den Depolarisator anstatt durch eine relativ große Lösungsmittelmenge durch geringe Mengen eines anderen stark oberflächenaktiven Stoffes z. B. Tylose aus der

* Der erste Wert entspricht, bezogen auf den Ladungsnullpunkt, einer positiv geladenen Elektrode.

Adsorptionsschicht verdrängt (Abb. 12). Die Reduktionswelle des Campherchinons liegt wieder im Adsorptionsgebiet der Tylose, das von den Desorptionswellen der Tylose begrenzt ist.

Zusammenfassung

Die Breyersche Methode wurde zur Bestimmung von reversiblen Depolarisatoren herangezogen, insbesondere Natrium, Kalium und Ammonium.

Das Adsorptionsverhalten speziell von organischen Verbindungen an Quecksilber, sowie ihre Desorption unter dem Einfluß des elektrischen Feldes läßt sich mit dieser Methode gut studieren.

Man kann zeigen, daß organische Lösungsmittel die organischen Depolarisatoren aus der Adsorptionsschicht zu verdrängen vermögen.

Das steht in Übereinstimmung mit Befunden über die Maxima unterdrückende Wirkung solcher Lösungsmittel und die Verschiebung der Halbstufenpotentiale.

Literatur

[1] Breyer, B., F. Gutmann u. H. H. Bauer: Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 67 (1956).

Prof. Dr. K. Schwabe, Institut f. Elektrochemie und physikal. Chemie der Technischen Hochschule, Dresden

---

Faculté des Sciences de Dijon, France

La Séparation des Composés Analogues ou Isomères en Polarographie Classique et en Oscillopolarographie

Par

J. Tirouflet et E. Laviron

Avec 2 Figures dans le Texte

Introduction

Toute méthode analytique doit répondre à quatre impératifs: précision, sensibilité, généralité, sélectivité.

En polarographie, l'organicien trouvera toujours une précision et une sensibilité acceptables. Quant à la généralité, elle apparaît certes limitée aux composés électroactifs dans le domaine accessible, mais il est souvent possible de transformer un composé non polarografiable en un dérivé actif. Par contre, la polarographie organique semble moins prometteuse dans le domaine de la *sélectivité*. Cette constation *a priori* risque de rebuter l'organicien dont l'un des soucis majeurs reste la *séparation des composés analogues ou isomères*.

Le problème de l'analyse polarographique sélective est très vaste. Nous limiterons à quelques aspects rencontrés en chimie aromatique et en chimie hétérocyclique. Ce choix a été guidé par deux résultats expérimentaux: le premier montre la possibilité de prévision des $E_{1/2}$ et des E_p à l'intérieur d'une même série; le deuxième résultat, conséquence de cette prévision, indique que, dans certains cas favorables, la séparation d'isomères et la détermination de structures deviennent possibles par polarographie.

La Prévision des Potentiels en Série Aromatique

En polarographie *classique*, l'incrément de potentiel d'un composé X par rapport au composé de référence H sera donné[6] par

$$\Delta E_{1/2X} = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{K_X}{K_H} \qquad \text{(pour un système réversible)}$$

$$\Delta E_{1/2X} = \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \log_e \frac{k_X}{k_H} \qquad \text{(pour un système irréversible, dans l'hypothèse } D_H = D_X;\ \alpha_H = \alpha_X)$$

Les incréments de *pic oscillopolarographique*, établis d'après la théorie de Delahay[1] prennent une forme analogue.

Or, les constantes d'équilibre K_X et K_H et les constantes cinétiques k_X et k_H sont des constantes physico-chimiques. Pour une série aromatique présentant la même fonction réductible, elles doivent vérifier approximativement la corrélation de Hammett[2]:

$$\log_{10} \frac{k_X}{k_H} = \varrho \cdot \sigma_X.$$

Il en résulte immédiatement que les incréments de potentiels $\Delta E_{1/2}$ ou ΔE_p s'écriront:

$$\Delta E_X = \varrho' \cdot \sigma_X$$

Les paramètres σ_X, caractéristiques de chaque substituant, sont indiqués dans les tables. Il suffira donc en principe de déterminer ϱ' par une seule mesure convenablement choisie pour prévoir les E_X de tous les termes possibles d'une série donnée. Mais cette conclusion suppose:

a) que les coefficients de diffusion et de transfert sont égaux;

b) que les constantes de vitesse hétérogènes définies dans la théorie des processus irréversibles obéissent à la règle de Hammett.

L'expérience confirme ce point de vue et nous avons indiqué dans une récente publication les valeurs de ϱ' relatifs à 21 séries aromatiques ou hétérocycliques qui conduisent à une corrélation acceptable[6].

L'intérêt de la Corrélation de Hammett

La connaissance de ϱ' permet de prévoir immédiatement les possibilités d'analyse sélective. Admettons par exemple qu'il suffit de 0,10 V pour séparer deux vagues en polarographie classique, et 0,04 V en oscillo-

polarographie dérivée. Pour une série correspondant par exemple à $\varrho' = 0{,}20$ V, deux composés $X\varphi R$ et $Y\varphi R$ seront séparés si:

$$\sigma_X - \sigma_Y > 0{,}5 \text{ en polarographie classique}$$
$$\sigma_X - \sigma_Y > 0{,}2 \text{ en oscillopolarographie.}$$

Cette conclusion reste toutefois idéale. Elle suppose tout d'abord que la relation s'applique algébriquement aux substituants considérés; or, il existe toujours une certaine dispersion.

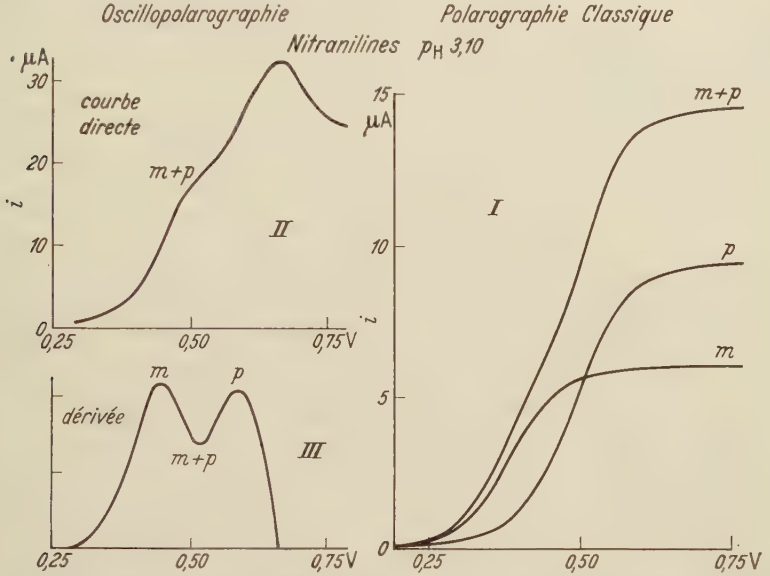


Fig. 1. Séparation d'un mélange équimoléculaire de nitranilines méta et para par polarographie. *m* métanitraniline; *p* paranitraniline; $m + p$ mélange des deux isomères. *I* polarographie classique; *II* oscillopolarographie; *III* oscillopolarographie dérivée

Elle suppose surtout que les systèmes sont suffisamment *réversibles*. Si la vague est trop irréversible, les exigences imposés pour la séparation peuvent devenir nettement plus grandes.

Envisageons par exemple la séparation des nitranilines méta et para. On a $\sigma_m - \sigma_p = 0{,}66 - 0{,}16 = 0{,}5$ avec $\varrho' = 0{,}20$ V; on en déduit $\Delta E = 0{,}10$ V.

La séparation impossible en polarographie classique n'apparaît qu'en oscillopolarographie dérivée (Fig. 1).

L'Influence du p_H

La recherche des conditions optima de séparation doit tenir le plus grand compte du facteur p_H. L'influence de ce facteur est triple:

Tout d'abord, ϱ' varie légèrement avec le p_H (Tabl. 1). En principe, on aura donc intérêt à se placer dans la zone de ϱ' maximum.

Mais le p_H influe également sur la *réversibilité des courbes* et la zone de ϱ' maximum ne coïncide pas forcément avec la zone de séparation optimum.

Tableau 1. *Valeurs de ϱ' à différents p_H pour les Derives Nitrés du Benzene*

p_H	1.99	4.75	6.84	8.90	10	11.5
ϱ'	0.16	0.15	0.16	0.17	0.21	0.23

Enfin, pour les substituants à caractère acide ou basique (tels que NH_2 ou CO_2H), la nature du substituant, donc son effet électronique (caractérisé par σ) variera avec le p_H. Nous avons indiqué ailleurs[1,3,8] des graphiques donnant $E_{1/2}$ ou $E_p = f(p_H)$ pour la série des phtalimides et celle des dérivés nitrés.

Les courbes correspondant au substituant NH_2 coupent celles des autres composés et la recherche de la zone optimum doit évidemment tenir compte de ce fait fondamental.

Cas des Substitutions Multiples

L'additivité des σ est sensiblement vérifiée en polarographie[3]. Ce résultat étend considérablement les possibilités de prévision. Nous envisagerons tout à l'heure les conséquences intéressantes de cette additivité dans la série des hétérocycles.

La Séparation des Isomères en Séries Hétérocycliques

Dans ce domaine, le problème apparaît triple:

A. Séparation du composé hétérocyclique et de son isostère benzénique.

B. Séparation de deux composés hétérocycliques isomères monosubstitués.

C. Séparation d'isomères hétérocycliques polysubstitués.

A. Nous avons entrepris des études systématiques dans les quatre séries fondamentales: thiophène[5a,e,7], pyridine[5a,e,7], pyrrol[5d,7], thiazol[5g,7].

La valeur des $E_{1/2}$ pour une fonction latérale hétérocyclique donnée, ne peut guère être prévue et il est indispensable pour prévoir les possibilités de l'analyse sélective de se reporter aux valeurs indiquées dans les différents mémoires cités. Toutefois, il est possible de dégager quelques lois générales:

Ce sont les composés *thiophéniques* qui se rapprochent le plus des composés benzéniques. Pour les groupes NO_2, CHO, CH = NOH, la différence des potentiels correspondants reste très faible (quel que soit d'ailleurs le sommet du thiophène envisagé). Toutefois, il est possible de séparer le nitro-3 thiophène et le nitrobenzène en oscillopolarographie[7].

Quant aux dérivés halogénés, ils sont suffisamment différenciés pour autoriser une analyse sélective même en polarographie classique.

Les dérivés du *pyrrol*, de la *pyridine*, et du *thiazol* se différencient beaucoup plus des dérivés aromatiques correspondants. Pour ces trois séries, il est souvent possible de doser un composé quelconque en présence de son isostère benzénique (Tab. 2).

Tableau 2 (p_H 2)

	Benzène	Thiophène		Pyrrol		Pyridine		
Position sur l'heterocycle		2	3	2	3	2	3	4
CHO	1,00	0,99	1,06	2	3	(0,47)	(0,76)	(0,42)
CH = NOH	0,83	0,87	0,85	1,00	3	0,69	0,82	0,64
NO_2	0,30	0,23	0,32	0,46	0,62	0,12	0,21	0,64
Br	2,32	1,51	2,14					

On retrouve d'ailleurs les analogies chimiques classiques:

Pour le *thiophène*, c'est le dérivé correspondant au sommet 3 qui présente le plus d'analogie avec le composé benzénique.

Pour la *pyridine*, c'est également le sommet 3 qui s'apparente le plus au benzène.

B. Si l'on envisage maintenent les *isomères hétérocycliques*, on s'aperçoit que l'analyse sélective apparaît également possible.

Par exemple, les deux *halogénothiophènes* sont séparables par voie classique. Pour les deux *nitrothiophènes*, il faut faire appel à l'oscillopolarographie dérivée[7].

Dans la série de la pyridine, le sommet 3 est toujours nettement différencié des sommets 2 et 4; mais la séparation des isomères 2 et 4 est pratiquement impossible. L'oscillopolarographie dérivée permet seulement de différencier les deux thiosemicarbazones des aldéhydes 2 et 4 dans un mélange équimoléculaire (Fig. 2). Mais le dosage quantitatif reste im possible car l'inflexion caractéristique du composé[1] disparaît pour des mélanges plus ou moins riches.

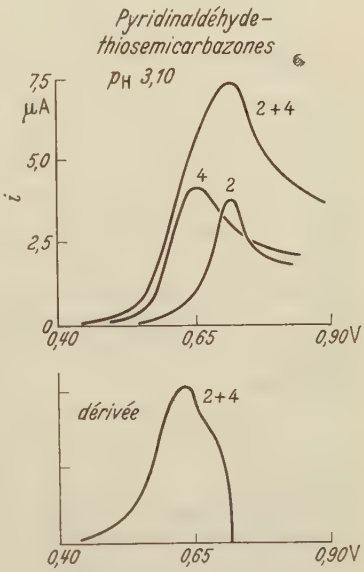
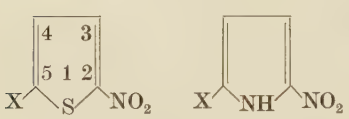


Fig. 2. Oscillopolarogrammes d'un mélange équimoléculaire des thiosemicarbazones des pyridinaldéhydes 2 et 4

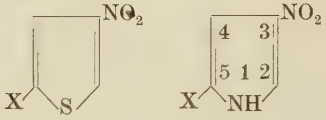
Dans la série du *thiazole*, il est possible de séparer le bromo-2 et le bromo-5 thiazole[5a].

C. L'application de l'analyse polarographique sélective apparaîtrait cependant limitée si on se bornait aux dérivés monosubstitués. Son utilisation pour les dérivés disubstitués devient beaucoup plus générale.

Envisageons en effet les dérivés polysubstitués tels que (I) et (II).



(I) Isomères 2—5



(II) Isomères 2—4

On peut remarquer tout d'abord que les composés 2—5 sont les analogues des dérivés *para* et les composés 2—4 les analogues des dérivés *méta*.

Pour la vague à 4e du groupe NO_2, nous pouvons définir les incréments.

$$\text{en série hétérocyclique} \begin{cases} \Delta E(2,5) = E(NO_2 - 2, X - 5) - E(NO_2 - 5) \\ \Delta E(3,5) = E(NO_2 - 3, X - 5) - E(NO_2 - 3) \end{cases}$$

$$\text{en série benzénique} \begin{cases} \Delta E_p = E(NO_2 - 1, X - 4) - E(NO_2) \\ \Delta E_m = E(NO_2 - 1, X - 3) - E(NO_2) \end{cases}$$

L'expérience indique qu'il existe une corrélation linéaire entre les $\Delta E(2,5)$ et les ΔE_p d'une part, les $\Delta E(3,5)$ et les ΔE_m d'autre part. Pour une série hétérocyclique donnée, la pente de la droite de régression est sensiblement la même pour les séries méta et para.

Ceci prouve immédiatement que la corrélation de HAMMETT est applicable à la série du thiophène et à celle du pyrrol avec les mêmes σ. De plus, ϱ' benz. $\simeq \varrho'$ thiop. mais ϱ' pyr. $> \varrho'$ benz. On en tirera tout de suite une application analytique intéressante.

En effet, entre les composés (I) et (II), il existe deux incréments qui s'ajoutent:

1. Un incrément de position de NO_2 par rapport à l'hétéroatome (différence de $E_{1/2}$ entre le nitro-2 et le nitro-3 thiophène, per exemple, soit 0,09 V).

2. Un incrément de position de NO_2 par rapport au substituant. Les résultats ci-dessus indiquent que cet incrément est égal, à un facteur constant près, à la différence $\sigma_p - \sigma_m$ (0,08 V pour CHO en série thiophénique).

La plupart du temps, il y a additivité des incréments. L'incrément global devient suffisant pour envisager une analyse sélective même en polarographie classique. Pour certains composés (dérivés cyanés), la séparation se trouve à la limite des possibilités de la polarographie classique, mais la séparation apparaît nettement en oscillopolarographie[4].

Nous terminerons cet exposé en signalant deux applications analytiques intéressantes qui dérivent de ces résultats.

Polarographie Sélective et Problème d'Orientation en Série Thiophénique

Lorsqu'on nitre un composé thiophénique substitué en 2, on obtient toujours un mélange d'isomères I et II. La détermination exacte des pourcentages relatifs n'avait jamais pu être faite jusqu'à présent car la séparation quantitative est pratiquement impossible. En utilisant l'analyse polarographique sélective, nous avons pu résoudre facilement le problème et corriger un certain nombre d'erreurs rencontrées dans la littérature[5d]. En particulier, plusieurs publications récentes indiquaient F 35° pour l'aldéhyde nitro-4 thiophénique-2. Le composé présentant ce point de fusion est un mélange eutectique, car son polarogramme montre 2 vagues de NO_2 nettement séparées. Le composé pur fond à 56°C et présente une vague unique. Les pourcentages obtenus dans les différents cas sont les suivants:

X	CHO	$COCH_3$	CH	CO_2H	$CH(OCOCH_3)_2$
% isomère 4	75	52	43	32	14

Analyse Sélective et Détermination de Structure dans la Série du Pyrrole

Lorsque l'on nitre le formyl-2 pyrrole, on obtient un mélange des deux isomères nitrés F 142° et F 182°. Aucun de ces isomères n'était connu. A p_H 3,10 les vagues à 4 F du groupement nitré diffèrent à 0,30 V.

En nous rétérant aux résultats polarographiques obtenus en série thiophénique, nous avons attribué à F 142°C la formule II et à F 182°C la formule I (X = CHO). Cette détermination de structure a d'ailleurs été confirmée par la suite par une méthode chimique[5d]. La séparation chimique de ces deux isomères est d'ailleurs très délicate. Nous l'avons obtenue au mieux par chromatopolarographie. Le brut de nitration est chromatographié sur colonne d'alumine et l'enrichissement est suivi à tous les stades par analyse polarographique.

Conclusion

Ces exemples illustrent les possibilités de l'analyse polarographique sélective en Chimie Organique. Du point de vue envisagé, cette méthode est certes loin d'avoir la généralité de l'analyse spectroscopique. Mais dans les cas où elle est utilisable, elle nous semble préférable car ses renseignements sont beaucoup plus facilement exploitables: moins riche et moins fine que la spectroscopie, elle a en effet l'avantage d'être moins complexe.

Les quelques résultats que nous avons obtenus contribueront, nous l'espérons, à définir plus exactement son domaine et ses limites d'applications.

Bibliographie

[1] Delahay, P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry, Intersci. Publ. 1954, p. 120, 128. — [2] Hammett, L. P.: Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill Book Co., 1940, Chap. VII. — [3] Tirouflet, J.: Bull. Soc. Chim. **1956**, 274. — [4] Tirouflet, J.: Bull. Soc. Chim. **1958**, 1068. — [5] Tirouflet, J. et Coll.: C.R. Acad. Sci. a) **242**, 1799 (1956); b) **243**, 500 (1956); c) **245**, 80 (1957); d) **246**, 2003 (1958); e) **246**, 397 (1958); f) **247**, 217 (1958); g) **244**, 2063 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 57 (1958). — [6] Tirouflet, J., et R. Dabard: L'Analyse Polarographique en Série Aromatique. Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia. Vol. IV (1959); p. 211. — [7] Tirouflet, J., et E. Laviron: L'Analyse Polarographique en Séries Hétérocycliques. Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia. Vol. IV (1959); p. 189 — [8] Tirouflet, J., R. Robin et M. Guyard: Bull. Soc. Chim. **1956**, 571.

Prof. Dr. J. Tirouflet et Dr. E. Laviron, Université de Dijon, Faculté des Sciences, Boulevard Gabriel 2

The Research Laboratories, May & Baker Ltd., Dagenham, Essex

The Polarography of Amidines

By
P. O. Kane

Introduction

Aromatic diamidines have proved of value in the prophylaxis and treatment of trypanosomiasis and against bacteria causing wound sepsis. The mode of action of diamidines is not yet clearly understood and indeed the mechanism may be different against protozoa and against bacteria. Bichowsky[5] has suggested that the diamidines act by interfering with the metabolism of cell nuclei and, consequently, knowledge of the oxidation and reduction properties, as determined by polarography, of the diamidines may be of value in elucidating the mechanism of their action. My colleagues, Mr. H. A. Glastonbury and Dr. D. F. Muggleton, drew my attention to a polarographic wave of 2:4-dichlorophenoxyacetamidine of phytochemical interest, since it is derived from the plant growth regulator 2:4-dichlorophenoxyaceticacid. They thought the wave to be due to the reduction of the amidine group, and it is the purpose of this paper to extend this first observation to a number of aliphatic, arylaliphatic, phenoxyaliphatic and aromatic amidines in order to establish the nature of the reduction products and the mechanism of reduction. It would appear from the polarographic properties described below that polarographic methods of analysis of certain amidines could readily be developed, although no attempt is made to do so in this paper.

Experimental Methods

A manual polarograph, built in these laboratories, was used for all polarographic work described below. In this instrument the potential was applied in steps (0.02 volts minimum) and the current was measured by means of a Pye "SCALAMP" Fluxmeter, used as a long period galvanometer. The potential scale was standardised against a Weston Cadmium cell and was accurate to $\pm$ 1 mv. All potentials were measured against the saturated calomel electrode. All solutions were maintained at 25 $\pm$ 0.1°C.

The dropping mercury electrode characteristics were:

Mercury flow rate = 2.60 mg/sec. Drop time on open circuit in 0.1 N potassium chloride solution = 4.5 sec.

p_H values were determined with a Doran glass electrode using a Cambridge "Bench" type p_H meter.

Controlled potential electrolysis was performed using a Lingane-type potentiostat and two compartment cell as described bei KANE[10].

All buffer solutions were prepared using Analar grade reagents and water from an all-glass still. *Amidines* were prepared by my colleagues in the organic laboratories, reference to the synthesis of individual compounds being given in the Table.

Results

The polarographic results are summarised in the Table. At p_H values above 9.5, all amidines are hydrolysed more or less rapidly so that polarographic measurements lose much significance. To assist in the elucidation of reduction mechanisms, controlled potential electrolyses of 2:4-dichlorophenoxyacetamidine and of benzamidine were carried out and the reduction products were identified. 2:4-Dichlorophenoxyacetamidine yielded 2:4-dichlorophenol, identified by melting point and characteristic odour. Benzamidine yielded benzylamine, identified by melting point and ultraviolet absorption spectrum.

Discussion

Number of electrons/molecule in reduction process (n)

In the absence of conductivity or diffusion data from which diffusion coefficients of amidines could be calculated, approximate values of diffusion coefficients have been obtained by comparison of diffusion currents of amidines with those of compounds of similar molecular size for which the number of electrons/molecule involved in the polarographic reaction is known. For amidines containing one benzene ring and only small substituent groups, hydroquinone, which undergoes a 2 electrons/molecule oxidation, is a suitable comparison substance. On this basis the values of n for compounds (6) to (12) of the Table were calculated from the Ilkovic equation. Of those amidines containing two benzene rings, compounds (13) and (14) were believed to add 4 electrons per molecule since they are equal in their extent of unsaturation to benzamidine. All other compounds possessed two amidine groups, and the values of n became somewhat large, resulting in uncertainty since the relative

Table. *Polarographic Properties of Amidines*

No.	Compound	Lit. Ref.	pH	Concn. mM/l	$-E_{1/2}$	D'	n
1.	Acetamidine	3	6.7	2.0	— no wave —		
			9.2	2.0	— no wave —		
2.	1-Ethyl-1-n-butyl-1-n-octylacetamidine . .	11	9.2	1.3	— no wave —		
3.	Phenylacetamidine. . .	12	9.2	2.3	— no wave —		
4.	β-(2:4-Dichlorophenyl)-propionamidine . . .	8	9.2	0.63	— no wave —		
5.	2:4-Dichlorophenoxy-butyramidine	2	6.7	1.40	— no wave —		
			9.2	0.70	1.74	(b)	
			9.2	1.40	1.74	(b)	
6.	Phenoxyacetamidine . .	2	6.7	0.20	1.61	4.3	2
			6.7	0.40	1.61	4.5	2
			9.2	0.20	1.60	4.2	2
			9.2	0.40	1.59	4.3	2
7.	4-Chlorophenoxyacet-amidine	2	6.7	0.61	1.53	3.7	
			6.7	1.22	1.53	3.5	2
			9.2	0.61	1.52	3.7	2
			9.2	1.22	1.52c	3.6	2
8.	2:4-Dichlorophenoxy-acetamidine	2	6.7	0.13	1.50	3.9	2
			6.7	0.26	1.48	3.6	2
			9.2	0.13	1.47	3.3	2
			9.2	0.26	1.47	3.2	2
9.	N-Methyl-2:4-dichloro-phenoxyacetamidine .	2	6.7	0.42	1.52	3.4	2
			6.7	0.85	1.52	3.4	2
			9.2	0.42	1.52	3.4	2
			9.2	0.85	1.52	3.4	2
10.	N:N-Dimethyl-2:4-dichlorophenoxy-acetamidine	2	6.7	0.23	1.43	3.3	2
			6.7	0.46	1.42	3.2	2
			9.2	0.23	1.44	3.2	2
			9.2	0.46	1.43	3.2	2
11.	Benzamidine	12	6.7	0.36	1.61	7.9	4
			6.7	0.71	1.61	7.6	4
			9.2	0.36	1.64	6.8	4
			9.2	0.71	1.65	6.6	4
12.	4-Chlorobenzamidine .	6	6.7	0.42	1.50	8.6	4
			6.7	0.85	1.52	8.3	4
			9.2	0.42	1.5a	7.6	4
			9.2	0.85	1.5a	7.6	4
13.	N-Phenyl-4-hydroxy-benzamidine	9	6.7	0.21	(c)	—	—
			6.7	0.41	(c)	—	—
			9.2	0.21	1.66	4.7	4
			9.2	0.41	1.65	4.6	4

Table (continued)

No.	Compound	Lit. Ref.	pH	Concn. mM/l	$-E_{1/2}$	D'	n
14.	N-(p-Chlorophenyl)-4-hydroxybenzamidine	7	6.7	0.32	(c)	—	—
			6.7	0.64	(c)	—	—
			9.2	0.32	1.54	6.2	4
			9.2	0.64	1.51c	6.1	4
15.	1:3-di-(p-Amidino-phenoxy)-propane . .	1	6.7	0.092	1.53	18	—
			6.7	0.18	1.54	17	—
			9.2	0.092	1.56	11.1	8
			9.2	0.18	1.56	10.2	8
16.	1:3-di(p-Amidino-o-bromophenoxy)-propane	4	6.7	0.014	1.5	(b)	—
			6.7	0.028	1.5	(b)	—
			9.2	0.014	1.52	20	12
			9.2	0.028	1.5c	20	12
17.	1:3-di(p-Amidino-o-iodophenoxy)-propane	4	6.7	0.031	0.95	5.2	4
			6.7	0.062	1.01	5.0	4
			9.2	0.031	0.96	4.7	4
			9.2	0.062	0.97	5.7	4
					1.56	22	—
				Second wave	1.53	23	—
					1.58	16	12
					1.58	17	12
18.	1:5-di-(p-Amidino-phenoxy)-pentane . .		6.7	0.15	1.56	18	—
			6.7	0.29	1.56	14	—
			9.2	0.15	1.58	9.7	8
			9.2	0.29	1.59	9.7	8
19.	4.4′-Diamidinodiphenyl ether	1	6.7	0.16	1.45	12.7	8
			6.7	0.32	1.46	12.6	8
			9.2	0.16	1.48	12.1	8
			9.2	0.32	1.50	12.3	8
20.	4-4′-Diamidinodiphenyl-amine	1	6.7	0.27	1.53	13.8	8
			6.7	0.54	1.53	12.5	8
			9.2	0.27	1.56c	10.9	8
			9.2	0.54	1.59	10.7	8
—	Hydroquinone.	—	6.7	0.985	—	4.19	2
—	4-4′-Diamidinostilbene .	—	9.2	0.079	—	4.6	2
			9.2	0.159	—	4.1	2

Notes

(a) Structure in wave,
(b) Ill-defined diffusion current,
(c) Maximum,
(d) Wave drawn out,

$D' = i_d/Cm^{2/3}t^{1/6}$
where i_d = mean diffusion current (μA),
m = rate of flow of mercury (mg/sec),
t = drop time of electrode (sec).

change in n for successive integers becomes smaller as n increases. Values of n for the diamidines, compounds (15) to (20) of the Table, have been obtained by comparison of their polarographic waves with a wave of 4:4′-diamidinostilbene* which we have shown coulometrically to involve 2.04 electrons/molecule.

Reduction reactions

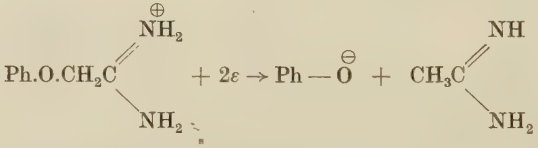
From the Table it is evident that, for all the compounds which reduce at the dropping mercury electrode, over the p_H range 7—9 the half-wave potential is independent of p_H. Therefore, hydrogen ions do not take part in the reduction reactions. The following reduction mechanisms, based on the values of n and the independence of half-wave potential on p_H, are proposed. The somewhat improbably charged reduction products are the primary reduction products and these, presumably, add hydrogen ions at a rate sufficiently slow to have no influence on half-wave potential.

1. Aliphatic and arylaliphatic amidines [Compounds (1) to (4)]

These compounds are not reduced at the dropping mercury electrode in the potential range 0 to −1.9 volts and, thus, behave similarly to other compounds containing an isolated double bond (e.g. ethylene).

2. Phenoxyaliphatic amidines [Compounds (5) to (10)]

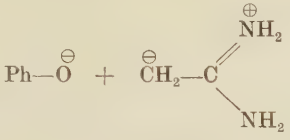
The variously substituted phenoxyacetamidines were reducible, adding 2 electrons/molecule. Assuming that they all reduce in the same manner as 2:4-dichlorophenoxyacetamidine which was shown to yield the corresponding phenol, the reaction is presumably:



Only the phenoxyacetamidines undergo this reduction at a potential of about −1.5 volts. Phenoxyacetamides and phenoxyacetic acids are not reducible and the only other type of phenoxyamidine studied, 2:4-dichlorophenoxybutyramidine, is reduced at a much more negative potential. A possible explanation is as follows:

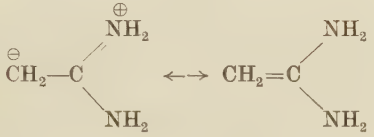
* Apart from the two electrons/molecule wave of 4:4′-diamidinostilbene, which has been investigated coulometrically, a further wave is obtained and the mechanisms of reduction of the two waves have not yet been fully investigated. For this reason this compound is not included in the discussion of results.

Neglecting resonance in the amidine group, the primary reduction products of phenoxyacetamidine could be:



I II

The II will be stabilised by resonance,

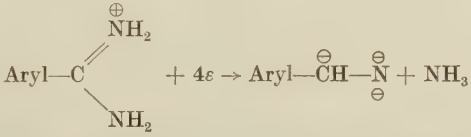


and acetamidine results by tautomerism. Thus, the resonance energy of the 1:1-diaminoethylene would cause a smaller change of free energy in the reduction of phenoxyacetamidine as compared with other phenoxy compounds leading to a less negative half-wave potential.

3. Aromatic amidines

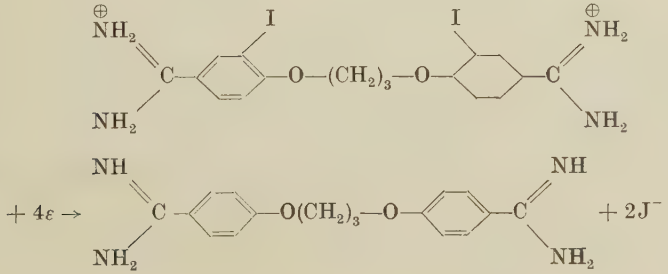
This class of compound may be conveniently sub-divided into those compounds possessing only the amidine group as their reducible group and those possessing other reducible groups.

a) Compounds possessing no reducible group other than amidine (Compounds 11—15, 18—20). The probable reaction is:

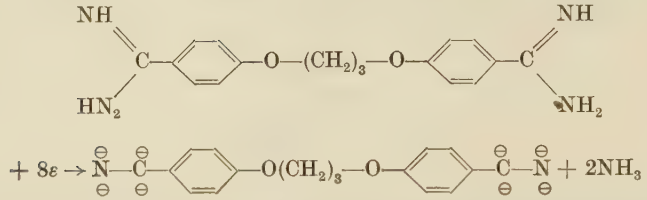


b) Other aromatic amidines. *α) 1:3-di-(p-amidino-o-iodophenoxy)-propane.*

First wave:



Second wave:



β) 1:3-di-(p-amidino-o-bromophenoxy)-propane. As for the iodo-compound but the two reactions occur at the same potential.

No experimental evidence is advanced for these reactions, but comparison with other aromatic amidines suggested as the most likely reactions.

No reason can be advanced for the difference in electrical charge of the final reduction product of these halogenated amidines as compared with the unsubstituted compound, but the equations given above are the only ones which agree with the experimentally observed independence of half-wave potential with p_H.

Summary

The polarographic properties of some aliphatic, arylaliphatic, phenoxy-aliphatic and aromatic amidines have been investigated. Aliphatic and arylaliphatic amidines are not reducible in the range 0 to −1.8 volts versus the saturated calomel electrode. Phenoxyacetamidines are reduced to the phenol and acetamidine. Aromatic amidines are reduced to the benzylamine and ammonia. The half-wave potentials of both reducible classes of compound are independent of p_H over the range 7—9 p_H.

Acknowledgements. The author wishes to thank the Directors of May & Baker Limited for permission to publish these results.

References

[1] Ashley, J. N., H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery and A. D. H. Self: J. chem. Soc. (London) **1942**, 103. — [2] Barber, H. J., and M. B. Green: J. chem. Soc. (London) in press. — [3] Barber, H. J., and A. D. H. Self: B.P. 551, 445. — [4] Berg, S. S., and G. Newbery: J. chem. Soc. (London) **1949**, 642. — [5] Bichowsky, L.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **57**, 163 (1944). — [6] Ekeley, J. B., D. V. Tieszen and A. R. Ranzio: J. Amer. chem. Soc. **57**, 381 (1935). — [7] Elkington, I. F.: Private communication. — [8] Green, M. B.: Private communication. — [9] Holt, S. J.: Private communication. — [10] Kane, P. O.: Chem. and Ind. **1956**, 302. — [11] Newbery, G., and W. Webster: J. chem. Soc. **1947**, 738. — [12] Oxley, P., and W. F. Short: J. chem. Soc. **1946**, 147.

Dr. P. O. Kane, The Research Laboratories, May & Baker Ltd., Dagenham, Essex

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus-Liebig Universität Gießen
(Direktor: Professor Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. K. Scharrer)

Die Bestimmung von Zink und Kupfer in biologischem Material

Von
K. O. Räker

Die polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink bietet den Vorteil, daß beide Elemente in einer Lösung nebeneinander bestimmbar sind. Die Analyse der beiden Elemente in Pflanzensubstanzen, Stallmist und Bodenextrakten läßt sich allerdings nicht direkt im Aschenauszug, nach Abtrennung der Kieselsäure, durchführen. Der Grund liegt in einer sehr unterschiedlichen Zusammensetzung der zur Analyse gelangenden Substanzen. Insbesondere trifft dies bei Stallmist und Bodenextrakten zu, die einen sehr unterschiedlichen Gehalt an Alkalien, Erdalkalien, Sesquioxyden und Phosphorsäure aufweisen können. Eine gleichmäßige Zusammensetzung der zu polarographierenden Lösung ist somit nur dann zu erwarten, wenn die störenden Begleitstoffe abgetrennt werden. Außerdem ist es zweckmäßig, die zu bestimmenden Elemente Kupfer und Zink vorher anzureichern. Aus diesem Grund haben wir beide Elemente mit Dithizon extrahiert (vgl. dazu auch[1,2,3,4]).

Methodik

Reagentien. 1. Dithizon. 0,05%ig in Tetrachlorkohlenstoff (Gewicht/Vol.). *2.* 50%ige *Natriumcitratlösung. 3. Natriumacetatpufferlösung.* 272 g Natriumacetat und 65 ml Eisessig zu 1 l gelöst. *4. Schwefelsäure* (*D* 1,84). *5. Salpetersäure* (*D* 1,40). *6. Perchlorsäure* (*D* 1,54). *7.* 1 *n Natronlauge. 8.* 0,2 *m Kaliumbiphthalatlösung. 9. Gelatine. 10. Leitlösung.* In einem 500 ml Meßkolben werden etwa 0,05 g Gelatine mit quarzdestilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man 250 ml 0,2 m Kaliumbiphthalatlösung und 32 ml 1 n Natronlauge hinzu und füllt zur Marke auf (Kontrolle auf p_H 5,0).

Die zu untersuchende Substanz wird zunächst trocken oder naß (HNO_3 und $HClO_4$) verascht. Die Einwaage wird so gewählt, daß bei Stallmist etwa 1—10 μg Kupfer bzw. 10—100 μg Zink zur Analyse gelangen. Die entsprechenden Mengen bei Pflanzenmaterial bzw. Bodenextrakten betragen 1—20 μg Kupfer und Zink. Der Aufschluß wird in einen Schütteltrichter überführt und auf ein Volumen von etwa 20—50 ml gebracht (0,1 n HCl). Anschließend erfolgt die Extraktion von Kupfer und Zink mit 20 ml einer 0,05%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Kupfer wird bei p_H 1 extrahiert. Nachdem die wäßrige Phase mit Natriumacetatpuffer auf p_H 5 gebracht ist (2,5 ml Natriumcitratlösung und 5 ml Natriumacetatpuffer), erfolgt die Extraktion des Zinks. Bei beiden Extraktionen ist es zweckmäßig, jeweils 2 mal mit geringen Mengen Tetrachlorkohlenstoff nachzuwaschen, um auch die letzten Spuren Kupfer und Zink aus der wäßrigen Phase zu entfernen. Die vereinigten Dithizonextrakte werden mit 1,5 ml Perchlorsäure und 3 Tropfen

Schwefelsäure verascht und die Säure anschließend auf dem Wasserbad abgeraucht. Der Rückstand wird mit 2 ml Leitlösung aufgenommen und polarographiert. Das Halbstufenpotential liegt für die angegebene Leitlösung bei −0,1 V für Kupfer und −1,06 V für Zink.

Soll nur das Zink bestimmt werden, kann das Analysenverfahren vereinfacht werden, da sich das Zink aus der Dithizonlösung leicht mit verdünnter Salzsäure extrahieren läßt und so eine Veraschung eingespart werden kann.

Die Einzelbestimmung von Zink ist bei Bodenextrakten anzuraten, die Kobalt in gleicher Konzentration wie Zink enthalten, da das Kobalt die Auswertung der Zinkstufe erschweren kann, das Kobalt aber bei dem oben angegebenen Extraktionsverfahren mit in die Dithizonphase übergeht.

Bestimmung von Zink

Reagentien. 1. Acetatpuffer p_H 5,5—6,0: 300 g Natriumacetat + 10 ml Eisessig + 30 g Citronensäure werden zu 1 l gelöst. Die Lösung wird mit Toluol-Dithizonlösung gereinigt, filtriert und mit 30 ml Ammoniak (*D* 0,91) versetzt. *2. Dithizonlösung*: 0,05% in Toluol. *3.* 0,08 *n Salzsäure. 4. Leitlösung.* 0,1 n Lithiumchloridlösung. *5.* 0,5%*ige Gelatinelösung.*

Die zinkhaltige Lösung wird in einer Menge, die 2—20 µg Zink entspricht, in einen 100 ml Scheidetrichter gegeben, mit soviel Acetatpuffer versetzt, daß der p_H-Wert 5,0 oder mehr beträgt und auf rund 50 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt. Man gibt 30 ml Dithizonlösung hinzu und schüttelt 2 min kräftig durch. Sobald sich die Phasen getrennt haben, läßt man die wäßrige Phase ab und wäscht die Dithizonphase dreimal mit Wasser nach. Dann gibt man 10 ml 0,08 n Salzsäure hinzu und schüttelt 2 min. Sobald die wäßrige Phase klar ist, wird sie unter dreimaligem Nachwaschen mit Wasser in ein 50 ml Becherglas übergeführt und unter einem Oberflächenverdampfer eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 1—2 ml Leitlösung auf, gibt 1 Tropfen Gelatinelösung hinzu und polarographiert von −0,7 bis −1,4 V.

Literatur

[1] Munk, H.: Diss. Gießen, 1956. — [2] Prün, H.: Diss. Gießen, 1955. — [3] Scharrer, K., u. H. Munk: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 24 (1956); vgl. diese Z. **156**, 386 (1957). — [4] Scharrer, K., u. H. Prün: Landwirtsch. Forsch. **8**, 182 (1956).

Dr. K. O. Räker, Agrikulturchem. Institut der Universität, Gießen

---

Über die polarographische Bestimmung von sek. β-Oxyäthylaminen in Amingemischen berichtet H. Berg[1]. Der Inhalt des Vortrages ist an anderer Stelle veröffentlicht[2].

[1] Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut f. Mikrobiologie u. experimentelle Therapie, Jena. — [2] Siehe K.-H. König und H. Berg, diese Z. **166**, 92 (1959).

Deutsche Akademie der Wissenschaften
Institut für Gerätebau, Berlin

Die Verzerrung bei mit R,C-Schaltungen gewonnenen polarographischen Derivationskurven

Von
THEOBALD JÄCKEL

Mit 6 Textabbildungen

Die Derivationspolarographie hat in der analytischen Praxis eine wachsende Bedeutung erlangt, da es mit ihrer Hilfe oft gelingt, Komponenten noch nachzuweisen, die bei der normalen Polarographie nur eine unmerkliche Verformung der Stufe hervorrufen. Bei der am häufigsten verwendeten, weil einfachsten, Derivationsmethode bedient man sich der in Abb. 1 dargestellten Widerstands-Kapazitätsschaltung, die einerseits von LÉVÊQUE u. ROTH[2], andererseits von ŘIHA u. VOGEL[3] in die Polarographie eingeführt wurde, in der elektrischen Meßtechnik jedoch seit langem bekannt war. Inzwischen ist über eine Anzahl von Arbeiten berichtet worden, bei denen diese Methode verwendet wurde. Von BERBALK[1] wurde auch die zugehörige Differentialgleichung aufgestellt und qualitativ diskutiert. Es liegt jedoch noch keine quantitative Untersuchung darüber vor, wie stark die von der R,C-Schaltung gelieferte Kurve von der exakten Derivativkurve abweicht. Es schien deshalb von Nutzen zu sein, die Differentialgleichung für die ideale polarographische Kurve zu lösen und die apparative Kurvenverformung in Abhängigkeit von den verschiedenen Meßparametern zu bestimmen.

Die mathematische Behandlung sei hier nur kurz skizziert. Bei der Schaltung der Abb. 1 wachse die am Potentiometer P abgegriffene Spannung linear mit der Zeit um α Volt je Sekunde, das Polarogramm beginne zur Zeit $t = 0$ mit der Anfangspannung E_0. Es ist also $E = E_0 + \alpha t$. Der Zellenstrom i_z ruft am Widerstand R einen Spannungsabfall $i_z \cdot R$ hervor, der klein gegen die Zellenspannung sei. Durch das Galvanometer mit dem Innenwiderstand r fließt dann ein Strom i_g, der den Kondensator entsprechend der zeitlichen Änderung von $i_z \cdot R$ auf- oder entlädt. Wird ein Schreiber verwendet, so tritt an die Stelle des Galvanometers der Verstärkereingang mit dem Widerstand r. Ideal wäre die Derivationsmethode, wenn der zur Zeit t registrierte Strom i_g genau proportional zur gleichzeitigen Änderung des Zellenstromes mit der Zeit und folglich auch mit der Zellenspannung ist. Wegen der Zeitkonstanten

der Derivationsschaltung wird jedoch nicht die ideale Derivationskurve $i_g = RC \cdot (di_z/dt)$ aufgezeichnet. Das die Verformung wiedergebende Störglied ergibt sich aus der Lösung der Differentialgleichung für

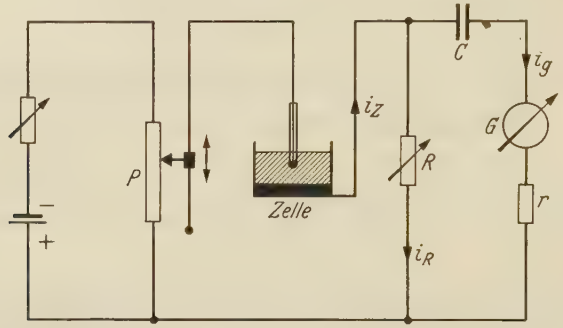


Abb. 1. R,C-Derivationsschaltung mit den im Text verwendeten Bezeichnungen

$i_g(t)$. Aus Abb. 1 können auf Grund der Kirchhoffschen Gesetze leicht folgende Beziehungen abgelesen werden:

$$i_z = i_R + i_g \tag{1}$$

$$U = i_R \cdot R - i_g \cdot r\,, \tag{2}$$

wobei U die am Kondensator C liegende Spannung ist, deren Änderung eine Ladungsänderung

$$\frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{dU}{dt} = i_g \tag{3}$$

hervorruft. Setzen wir i_R aus (1) in (2) ein, differenzieren (2) nach der Zeit und setzen in (3) ein, so erhalten wir

$$i_g' + \frac{1}{C \cdot (R + r)} \cdot i_g - \frac{R}{R + r} \cdot i_z' = 0\,.$$

Dabei bedeutet der Strich Differentiation nach der Zeit. Mit

$$C \cdot (R + r) = \tau \quad \text{und} \quad R/(R + r) = \varrho \tag{4}$$

erhalten wir als endgültige Form der Differentialgleichung

$$i_g' + \frac{1}{\tau} \cdot i_g - \varrho\, i_z' = 0\,. \tag{5}$$

Diese inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung lösen wir nach der Methode der Variation der Konstanten. Mit der Anfangsbedingung

$i_g = 0$ und $i_z' = 0$ für $t = 0$, d. h. bei genügendem Abstand der Anfangsspannung E_0 von der betrachteten Stufe ergibt sich dann

$$i_g(t) = \varrho \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{t}{\tau}} \cdot i_z' \, dt$$

oder, nach partieller Integration zur Abspaltung des Störgliedes,

$$i_g(t) = \varrho\tau \cdot i_z'(t) + \varrho\tau S(t) = RCi_z'(t) + RCS(t) . \tag{6}$$

Dabei ist S

$$S(t) = - e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{t}{\tau}} i_z'' \, dt \tag{7}$$

die zu untersuchende, durch die Schaltung bedingte Abweichung von der gewünschten Kurve i_z'.

Wir setzen nun die Gültigkeit der Ilkovič-Gleichung für die betrachtete Stufe voraus. Sie lautet, wenn wir die Zellenspannung E und die Halbstufenspannung ε in Absolutwerten einsetzen:

$$p = \frac{i_z}{i_d} = \frac{1}{e^{-\frac{\nu \cdot F}{Q \cdot T}(E-\varepsilon)} + 1} ,$$

wobei bekanntlich ν die Wertigkeit der Reduktion bzw. Oxydation, F die Faraday-Konstante, Q die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. p stellt den Bruchteil des Grenzstromes dar, den der Zellenstrom bei der Spannung E erreicht hat. Gehen wir auch hier wie oben zur Zeit als unabhängiger Variabler über und führen dabei die „Halbstufenzeit" t_ε durch $\varepsilon = E_0 + \alpha t_\varepsilon$ ein, so lautet die Gleichung mit der Abkürzung $\varkappa = \alpha \frac{\nu \cdot F}{Q \cdot T}$:

$$p = \frac{i_z}{i_d} = \frac{1}{e^{-\varkappa(t - t_\varepsilon)} + 1} . \tag{8}$$

Das Integral (7) für das Störglied S kann nun unter Verwendung von (8) ausgewertet werden. Es sei hier aus Raummangel nur das Resultat der etwas komplizierten Integration dargestellt, bei der man zweckmäßig die Integrationsvariable t durch p substituiert. Die Auswertung ist nur für ganzzahlige Werte von $\frac{1}{\varkappa\tau}$ in geschlossener Form möglich. Das Ergebnis hat die Gestalt

$$S = \varkappa \cdot i_d \left(\frac{1-p}{p}\right)^{\frac{1}{\varkappa\tau}} \cdot \left\{(1-p)^2 + a_1(1-p) + a_2 \ln(1-p) + a_3 + \frac{a_4}{(1-p)} + \cdots + \frac{a_n}{(1-p)^{1/\varkappa\tau}}\right\} , \tag{9}$$

wo die Koeffizienten a einfache Funktionen von $1/\varkappa\tau$ sind. Da zu jedem p nach (8) eindeutig ein Wert $\varkappa(t - t_\varepsilon) = -\ln\left(\frac{1}{p} - 1\right)$ und damit auch eine Spannungsdifferenz $(E - \varepsilon)$ gehören, kann das Störglied in Abhängigkeit von einer dieser Variablen aufgetragen werden; wegen des einfachen Zusammenhanges mit der normalen Stufe verdient jedoch p den Vorzug. Von Bedeutung für die quantitative analytische Praxis ist die Proportionalität zu i_d, folglich zur Konzentration. Sie zeigt, daß bei Verwendung von Eichlösungen der Fehler durch die Verformung herausfällt.

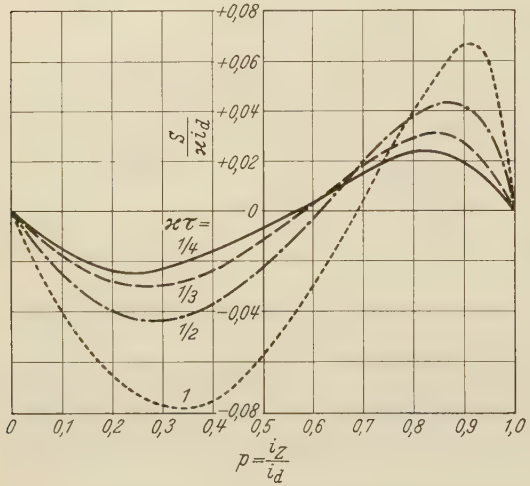


Abb. 2. Verlauf des Störgliedes bei verschiedenen Werten des Verformungsindexes

Aus (8) läßt sich ableiten, daß i_z' proportional i_d ist, daß insbesondere der Maximalwert für $p = 0{,}5$ $(i_z')_{\max} = \frac{\varkappa i_d}{4}$ ist. Man bezieht also vorteilhaft auf $\varkappa i_d$ und schreibt (6):

$$\frac{i_g}{RC\,\varkappa i_d} = \frac{i_z'}{\varkappa i_d} + \frac{S}{\varkappa i_d}.$$

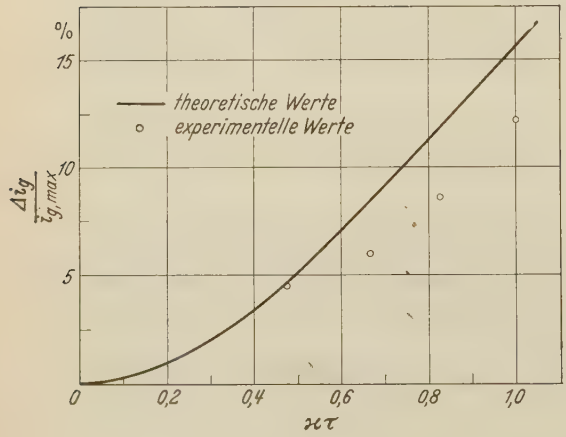


Abb. 3. Relativer Fehler der Höhe der Derivationskurven

In Abb. 2 ist das bezogene Störglied für verschiedene Werte des Produktes $\varkappa\tau$ aufgetragen. Mit Hilfe der Differentialgleichung (5) ist leicht nachzuweisen, daß das Maximum der Registrierkurve, also $i_g' = 0$, dort liegt, wo S zu Null wird. Man erkennt aus dem Diagramm, daß mit wachsendem $\varkappa\tau$ sowohl die Maximalabweichungen von der gesuchten Kurve als auch die Verschiebung der Nullstelle von S, d.h. des Derivationsmaximums, vom

Halbstufenpunkt $p = 0{,}5$ nach höheren p-Werten hin zunehmen. Wir nennen deshalb $\varkappa\tau$ „Verformungsindex". — In Abb. 3 ist die auf die Höhe der verformten Derivationskurve bezogene Differenz dieser Höhe gegen

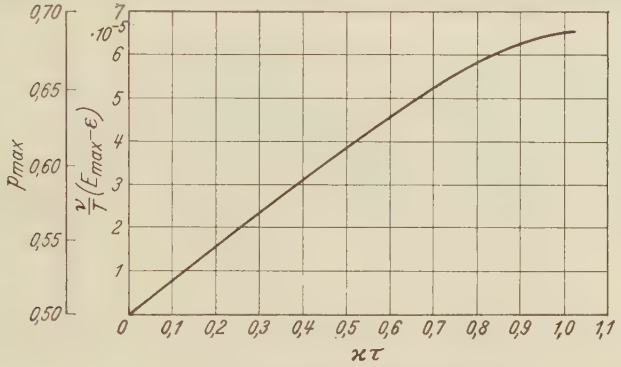


Abb. 4. Lage des Derivationsmaximums

den ungestörten Wert in Abhängigkeit vom Verformungsindex aufgetragen. Nach dessen Berechnung gemäß

$$\varkappa\tau = \frac{\alpha \cdot \nu \cdot F \cdot C\,(R + r)}{Q \cdot T} \tag{10}$$

kann also aus der registrierten Kurve sofort auf die Idealhöhe geschlossen werden. Die in Abb. 4 gegebene Beziehung zwischen der Lage des Derivationsmaximums und dem Verformungsindex liefert die notwendige Korrektur für die genaue Bestimmung des Halbstufenpotentials. Ihr kann für beliebige Temperatur und Wertigkeit die Differenz zwischen Maximumsspannung E_{max} und Halbstufenpotential ε entnommen werden.

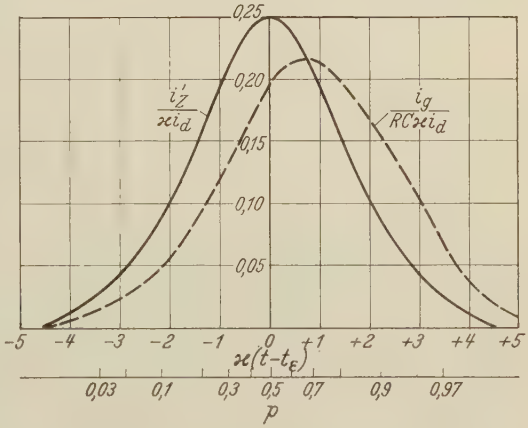


Abb. 5. Vergleich der verzerrten mit der idealen Derivationskurve

Aus den Kurven der Abb. 3 u. 4 kann man auch für die Dimensionierung von R,C-Schaltungen ersehen, wie weit die Werte von C, R und α erhöht werden dürfen und damit die vom Registrierorgan verlangte Empfindlichkeit herabgesetzt werden kann, ohne ein starkes Zunehmen der Verformung in Kauf nehmen zu müssen.

In Abb. 5 werden für $\varkappa\tau = 1$ die bezogene Idealkurve $i_z'/\varkappa i_d$ und die normierte verformte Kurve $i_g/RC\varkappa i_d$ verglichen.

Mit einem Differentiator als Zusatzgerät zum Tintenschreiberpolarographen des Institutes für Gerätebau der DAdW in Berlin-Oberschöne-

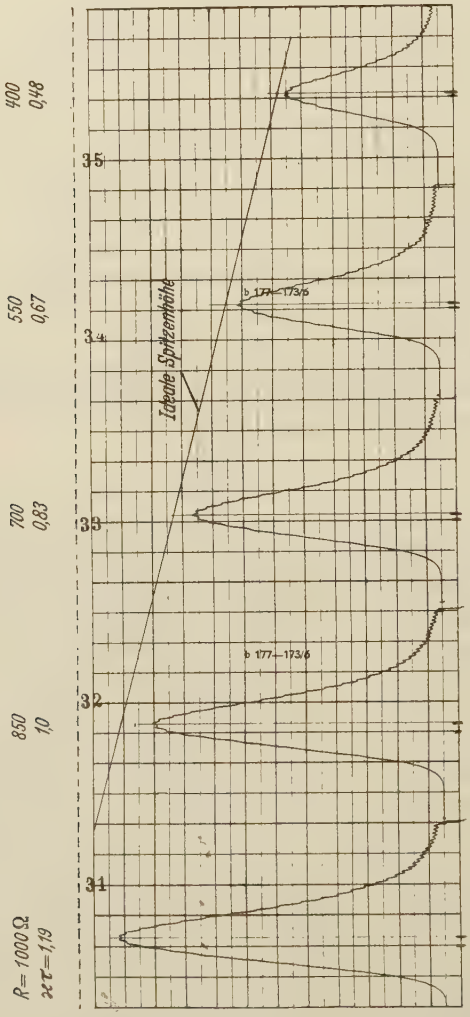


Abb. 6. Derivationspolarogramme einer $3 \cdot 10^{-3}$ n Tl_2SO_4-Lösung in 0,1 n Schwefelsäure für verschiedene Widerstände R ($C = 3000\ \mu F$; $\alpha = 0{,}01$ V/sec; Abszissenmaßstab: 1 mm = 10 mV; Ordinatenmaßstab: 120 mm = 2 μA)

weide wurden die erhaltenen Beziehungen nachgeprüft. Als Kapazität fand eine Parallelschaltung von sechs sorgfältig geprüften Elektrolytkondensatoren im Gesamtwert $C = 3000\ \mu F$ Verwendung. Abb. 6 zeigt als Beispiel das mit verschiedenen Arbeitswiderständen R aufgenommene Derivativpolarogramm einer Thalliumsulfatlösung. Es bewährte sich bei

unseren Arbeiten die gebogene Capillare nach Smoler, die wegen ihrer kurzen Tropfzeit (in unserem Falle 1,1 sec) und der infolgedessen geringen Tropfschwankungen der Kurve eine definierte Spitzenhöhe liefert. Aus den Polarogrammen ist zu entnehmen, daß der Abstand der Derivationsmaxima vom Idealwert mit dem Widerstand R, also nach (10) mit $\varkappa\tau$ zunimmt. Die auf die registrierten Höhen bezogenen Differenzen sind in Abb. 3 zusätzlich eingetragen. Für die beiden Kurven $\varkappa\tau = 1{,}19$ und $\varkappa\tau = 0{,}48$ wurden die Verschiebungen des Maximums gegen das Halbstufenpotential gemessen und mit den theoretischen verglichen. Der verwendete Polarograph gestattete jedoch keine Potentialzuordnung mit der für eine eingehendere Prüfung unerläßlichen Genauigkeit. So kann der Vergleich der Potentialdifferenzen lediglich als grobe Abschätzung gelten.

Herrn Chem.-Ing. W. Stolle danke ich für die Hilfe beim experimentellen Teil der Arbeit, Frau Dipl.-Phys. U. Heilmann für numerische Rechnungen.

Literatur

[1] Berbalk, H.: Mh. Chem. **86**, 576 (1955). — [2] Lévêque, P., u. F. Roth: J. Chim. physique **46**, 480 (1949). — [3] Říha, J., u. J. Vogel: J. Chim. physique **47**, 5 (1950).

Dr. Th. Jäkel, Reutlingen, Albtorplatz 5

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, Woolwich, London (Great Britain)

Oscillographic Polarography

By

G. F. Reynolds

With 3 Figures in the Text

Introduction

The development of oscillographic polarography has followed two distinct lines. One is the A.C. superimposition method, first studied by Mueller, Garman, Droz and Petras[7] in 1938. The latest work in this field is the development of oscillopolarography by Heyrovsky and his co-workers[5]. The other technique is linear-sweep method, also first studied in 1938, by Matheson and Nichols[6]. This is further sub-divided into the multisweep method, extensively studied by Delahay[3,4] in America and the single-sweep method, studied first by Randles[8] and Airey[1] and later by Davis, Reynolds and Seaborn[2,9] in England. The work of Heyrovsky et al. is outside the scope of this paper and the discussion of multisweep polarography will be sufficient only to indicate our reasons for cloosing the single-sweep technique.

Linear-sweep Polarography

Basic Principles

In linear-sweep cathode ray polarography the entire change of potential difference between the electrodes is impressed once, or several times (according to the method employed) during the lifetime of each mercury drop. This change of potential is applied to the X plates of a "long afterglow" cathode ray tube. The current flowing in the cell circuit as a result of this applied potential is passed through a load resistor and the resulting potential drop across this resistor is amplified and fed to the Y plates of the tube. The electron beam is therefore made to trace out the polarographic wave under the influence of these two potentials.

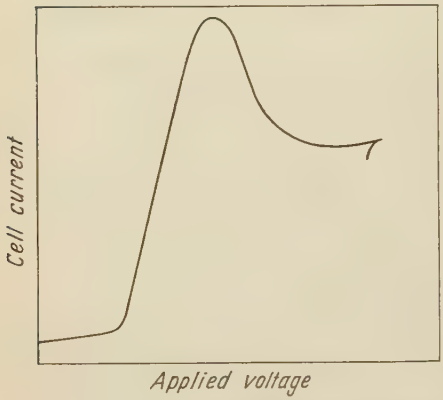


Fig. 1. Linear-sweep cathode ray polarograph. Typical reduction wave

The reduction wave obtained is not the conventional "step" but has a peak superimposed on it, as shown in Fig. 1. This peak is not due to a maximum, but arises in the following manner, due to the high ratio of sweep rate to drop time. When thre eduction potential of a reducible species present in the solution is reached all the ions of that species are "stripped out" by a process which is neither diffusion controlled, nor governed by the Ilkovič-equation. This gives an initial cell current which is greater than the limiting diffusion current, but once this stripping has taken place the reducible material must be replaced if the reaction is to continue. This can only occur through the normal processes of diffusion so the cell current therefore falls exponentially to the value of the limiting diffusion current (or less in some cases). Both the peak and the limiting diffusion current are equally proportional to concentration and it is always peak-height that is measured in practice, since this is more sensitive and more convenient. The wave shape does not lend itself to accurate determination of half-wave potential and the peak potential, which is quite reproducible, is, therefore, always quoted. This value may be regarded as about 0.5 volt more negative than the true half-wave potential.

Multisweep Polarography

In this method the potential is applied several, or many, times during the lifetime of each mercury drop. Under these conditions a reduction appears as a "family" of curves upon the screen as shown in Fig. 2. For

purposes of peak-height measurement the largest peak is considered to be the one corresponding to maximum drop area and is the one that is measured.

A serious drawback has revealed itself in this method. The successive applications of potential may occur so rapidly that the depleted layer around the drop may not have time to recover between succes sweeps. Thus, although the largest peak corresponds to maximum drop area, its height may bear no relation to the concentration of the reducible species in the bulk of the solution. Although electronically much simpler this method has, therefore, been rendered obsolete by the single sweep method.

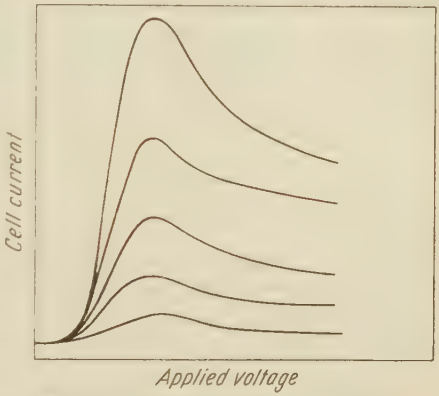


Fig. 2. Linear-sweep cathode ray polarograph. Typical multisweep wave

Single-sweep Polarography

Unlike the previous method the potential sweep in this case, applied once only during the last 30 per cent of the life of each mercury drop, thus ensuring that no significant change in drop surface-area takes place during the electrode reaction. In the case of the instrument with which the author has been associated a drop time of seven seconds is employed and the instrument is arranged to "rest" for five, and sweep for two, seconds. When the drop falls the sharp decrease in cell current is used to trigger the instrument back to its starting condition when the cycle is repeated. This gives a single wave on the screen which is repeated with, and synchronised to, each mercury drop (Fig. 1).

Interpretation of Results

Similar equations, relating the height of the peak to the concentration of the reducible species, have been produced by Randles and by Sevcik. That of Randles is as follows:

$$Ip = \frac{1{,}24\,F}{(0.0118)^{1/2} \cdot 10^3} \cdot \gamma^{2/3}\, tp^{2/3}\, n^{3/2}\, \alpha^{1/2}\, D^{1/2}\, C\,.$$

Where Ip is the peak current in amperes, tp is the time from the start at which the peak occurs, F is the Faraday, n is the number of electrons involved in the reaction, α is the rate of application of the sweep in volts per second, γ is a constant depending upon the rate of flow of mercury. D is the diffusion coefficient and C is the molarity of the reacting species.

This equation is obviously so complicated that its practical use is much restricted, but fortunately on the instrument of Davis, Reynolds and Seaborn [2,9] many variables have been pre-set to their most widely-used values. Therefore, in the case of this instrument the equation may be simplified to:

$$ip = 1.25 \cdot 10^6 \cdot D^{1/2}\, m^{2/3}\, n^{3/2} C\,.$$

Where ip is the peak height in microamperes, m is the weight of one mercury drop in milligrams.

It should be noted that in the equation no terms relating to drop time appear. This is only valid if the surface area of the drop undergoes no

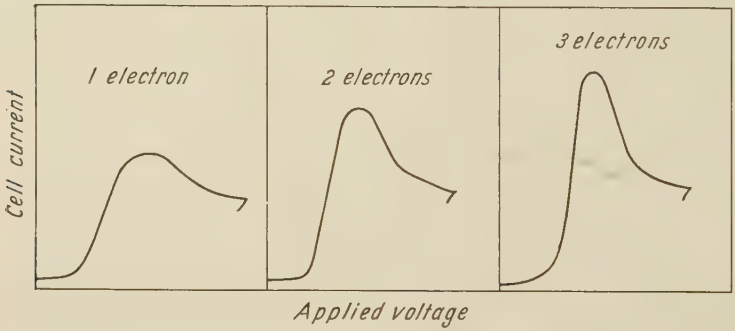


Fig. 3. Typical cathode ray polarograph waves

appreciable change during the application of the sweep. This is a feature of this polarograph [2,9], which is now produced commercially by Southern Instruments Ltd., Camberley, England.

It is less easy to obtain values for "n" from the waves produced by this instrument and therefore reversibility data by the usual methods are less readily obtainable. However, such data may be found by comparing the reduction potential with the thermodynamic potential, or the peak current obtained compared with that calculated from the above equation. The validity of this equation is very sensitive to reversibility and it is usual to express the measured current as a percentage of the theoretical value and call this the degree of reversibility.

Although it is not easy to obtain values for "n" they may be inferred from the sharpness of the reduction peak, as shown in Fig. 3.

Maxima are seldom encountered in this type of polarograph, but when this phenomenon occurs it produces a peak of such sharpness that confusion with the normal reduction peak is not possible.

Advantages

A number of advantages are obtained by the use of this type of polarography.

1. The instrument is very rapid. The entire step is produced on the screen in less than 2 seconds and is repeated exactly every 7 seconds. This makes the instrument very suitable for routine analysis and kinetic studies.

2. Instruments of this type are very sensitive. They may be 100 times, or more, greater in sensitivity than the conventional polarograph.

3. The continously visible step makes the effect of changing a control setting immediately obvious. Thus it is very easy to train semi-skilled staff quickly to use this type of instrument.

4. Resolution of steps is somewhat better than that with conventional polarographs. Steps only 0.1 volt apart may be satisfactorily measured. In addition a derivative circuit is incorporated which will separate reductions as little as 38 millivolts apart.

Anodic Unit

A new unit has recently been devised and fitted to the Southern Instruments cathode ray polarograph. This is best called a "reversed-sweep" unit since it caused the voltage sweep to be applied from a negative potential towards the positive direction. It is therefore a form of anodic stripping and its use has interesting possibilities. In particular it should be possible to determine a minor constituent in the presence of a more noble major constituent.

Little work has yet been done with this unit but in many cases it seems that the "reverse" wave is better defined than the normal wave.

References

[1] Airey, L.: Analyst **72**, 304 (1947). — [2] Davis, H. M., and J. E. Seaborn: Electronic Eng. **25**, 314 (1953). — [3] Delahay, P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 129 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 40 (1952). — [4] Delahay, P.: J. physic. Chem. **53**, 1279 (1949). — [5] Heyrovsky, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 283 (1953); **12**, 600 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 435 (1954); **150**, 202 (1956). — [6] Matheson, L. A., and N. Nichols: Trans. Amer. Electrochem. Soc. **73**, 193 (1938). — [7] Mueller, R. H., R. L. Garman, M. E. Droz and J. Petras: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 339 (1938). — [8] Randles, J. E. B.: Trans. Faraday Soc. **44**, 327 (1948); Analyst **72**, 301 (1947). — [9] Reynolds, G. F., and H. M. Davis: Analyst **78**, 314 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 433 (1954).

G. F. Reynolds, M. Sc., Chem. Inspectorate, Ministry of Supply, Woolwich, London (Great Britain)

Aus den Atlas-Werken A.G., Bremen, Abt. MAT

Tastpolarographie

Von

Adolf-Werner Elbel

Mit 5 Textabbildungen

Als Tastpolarographie bezeichnen wir ein Verfahren zur Registrierung von Strom-Spannungskurven, mit dessen Hilfe es gelingt, ohne Anwendung einer apparativen Dämpfung Polarogramme zu gewinnen, die in gewohnter Weise auswertbar sind, aber eine Reihe von Vorteilen bieten.

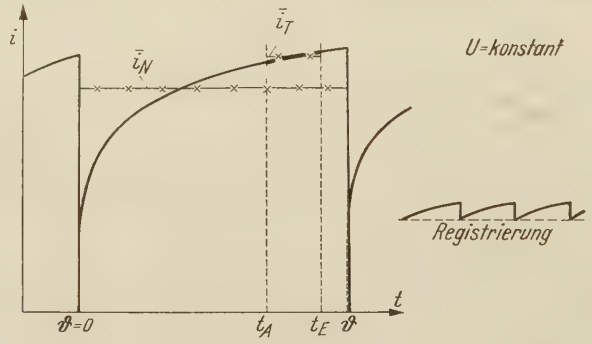


Abb. 1

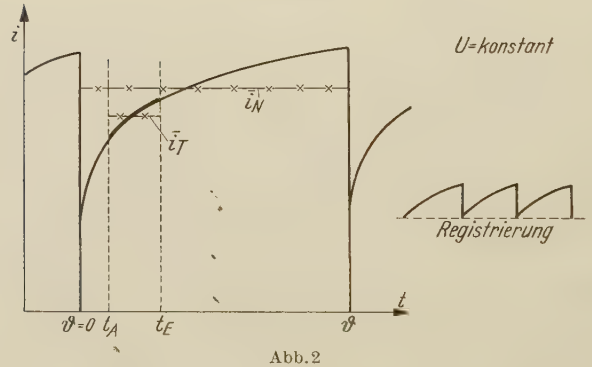


Abb. 2

Diese Vorteile sind im besonderen: Höhere Auflösbarkeit eng aufeinander folgender Stufen; Verringerung des Kapazitätsstromes; Beseitigung der stromabhängigen Krümmung der Polarogramme bei negativeren Potentialen, die auf die Potentialabhängigkeit der Tropfzeit zurückzuführen ist.

Bei der Tastpolarographie wird dem natürlichen Tropfenfall an einer ganz normalen Quecksilber-Tropfelektrode kein Zwang auferlegt und es wird doch gleichsam mit konstanter Tropfzeit registriert. Die Spannung liegt ununterbrochen an der Elektrolysenzelle, die normale Ausbildung der Diffusions- und Durchtrittsvorgänge an der Tropfenoberfläche wird

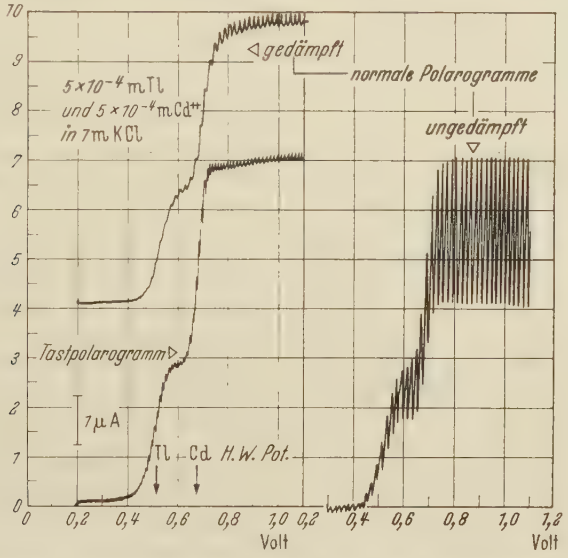


Abb. 3. Polarogramme von Thallium und Cadmium nach drei verschiedenen Registrierverfahren ($5 \cdot 10^{-4}$ m Tl^{+} und $5 \cdot 10^{-4}$ m Cd^{2+} in m KCl)

nicht gestört. Es wird lediglich die Registrierung sowie der zeitproportionale Vorschub der Zellenspannung auf ein kurzes Zeitintervall nahe dem Ende des Tropfenlebens beschränkt. Der Spannungsvorschub beträgt etwa 10—20 mV je Tropfen, ist also im Rahmen der Polarographie ein langsamer.

An Hand des Bildes einer Ilkovič-Funktion $i(t)$ kann man die Verhältnisse leicht übersehen (Abb. 1). In der linken Hälfte der Abbildung ist wie üblich der Diffusionsstrom als Funktion der Zeit t aufgetragen. ϑ ist die Lebensdauer des Tropfens bei dem als konstant angenommenen Kathodenpotential U.

Im Rahmen der *konventionellen Polarographie* reiht man nun bekanntlich *in komplizierter Weise verzerrte Darstellungen der vollständigen Ilkovič-Funktionen* aneinander.

In der *Tastpolarographie* bildet man dagegen die Polarogramme durch Aneinanderreihen *unverzerrter Darstellungen ausgewählter Teilabschnitte der Ilkovič-Kurven*: Es wird jeweils nur zwischen den Zeiten t_A und t_E

registriert. Durch den Tropfenabfall werden Verzögerungsglieder angestoßen, die Längen der Zeitintervalle $(t_A - 0)$ und $(t_E - t_A)$ werden eingestellt. Über eine Folge von Tropfen hinweg wird bei konstantem Potential ein Kurvenzug registriert, wie er in Abb. 1 rechts herausgezeichnet ist. Auf dem Mittelwert $\bar{i}_T$ können dieselben Beziehungen zwischen Strom und Konzentration angewendet werden wie in der normalen Polarographie auf $\bar{i}_N$[1].

Die verbleibenden Oscillationen im Tastpolarogramm werden größer (Abb. 2) und der registrierte Mittelwert $\bar{i}_T$ wird kleiner, wenn man die Zeit t_A kürzer wählt, wobei die Zeitdifferenz $(t_E - t_A)$ in diesem Beispiel nicht geändert worden ist.

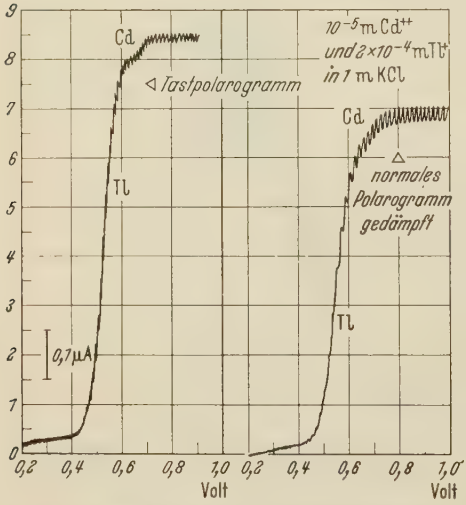


Abb. 4. Polarogramme von Thallium und Cadmium im Molverhältnis 20:1 ($2 \cdot 10^{-4}$ m Tl^+ und 10^{-5} m Cd^{2+} in m KCl)

Die folgenden Abb. 3—5 sollen einen Eindruck von Tastpolarogrammen vermitteln. Abb. 3 zeigt Polarogramme von Thallium und Cadmium gleicher Molarität in KCl-Grundlösung nach drei verschiedenen Registrierverfahren. Wegen der Nachbarschaft der Halbwellenpotentiale der beiden Lösungspartner läßt die Präzision der Bestimmung der Einzelkonzentrationen aus dem gedämpften Polarogramm (links oben) schon zu wünschen übrig. Die Auswertung des Tastpolarogramms (links unten) liefert einen viel genaueren Analysenwert. Die Dämpfung des Registriergerätes entspricht dabei derjenigen, mit der das ungedämpfte konventionelle Polarogramm (rechts) registriert ist.

Abb. 4 zeigt zwei Polarogramme der gleichen Lösungspartner, deren Molaritäten sich jedoch hier wie 20 : 1 verhalten. Die kleine Stufe des Cadmiums entgeht im normalen gedämpften Polarogramm der Beobachtung, während sie im Tastpolarogramm klar herausgezeichnet ist.

Zum Abschluß geben die Abb. 5a u. b einen Eindruck von der mit einem Tastpolarographen erreichbaren Auflösbarkeit eng benachbarter Stufen. Die Halbwellenpotentiale der in Abb. 5a registrierten Einzelstufen liegen nur etwa 65 mV auseinander. Trotzdem wird man bei der Auswertung des Polarogramms in Abb. 5b (beide Komponenten in gleicher Konzentration wie vorher) bestimmt nicht

verkennen, daß es sich um zwei Stufen handelt und man wird sogar die Einzelkonzentrationen in guten Grenzen ermitteln können.

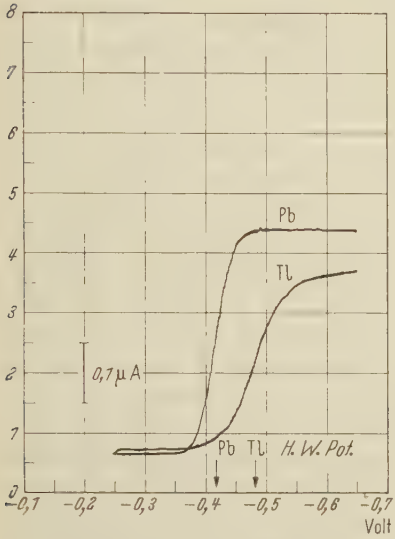


Abb. 5a. Tastpolarogramme von $5 \cdot 10^{-5}$ m Pb^{2+} und $5 \cdot 10^{-5}$ m Tl^{+} in 0,1 m KNO_3 (Empfindlichkeit 1 µA/200 mm)

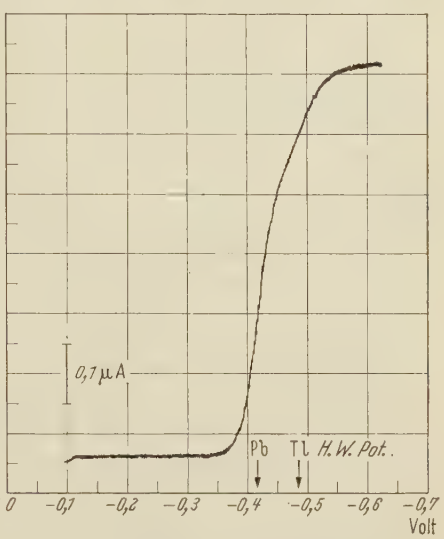


Abb. 5b. Tastpolarogramm von Pb^{2+} und Tl^{+} (Konzentration wie in Abb. 5a)

Zusatz bei der Niederschrift. In der Zwischenzeit wurde das Verfahren der Tastpolarographie auch für die Registrierung von Derivativ-Polarogrammen weiterentwickelt.

Literatur

[1] Strehlow, H., K. Kronenberger u. A.W. Elbel: Polarograph. Ber. 5, 62 (1957).

A.-W. Elbel, Atlas-Werke AG, Bremen, Abt. MAT

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn

Wechselstrom- und Square-Wave-Polarographie

Von
H. Schmidt

Mit 4 Textabbildungen

Dieses Referat ist als kurze Einführung für den Praktiker gedacht. Es bringt deshalb hauptsächlich das Methodische, behandelt vom Apparativen nur so viel, wie zum Verständnis des Arbeitsprinzips notwendig ist, und verzichtet auf eine theoretische Betrachtung der Elektrodenvorgänge. Besonderer Wert wird auf den Vergleich mit der konventionellen Polarographie gelegt.

In der Gleichstrompolarographie (Abb. 1a) legt man an die Zelle (Z) eine linear mit der Zeit ansteigende Gleichspannung (G). Dann fließt ein Strom i, der durch die elektrischen Eigenschaften des Kreises und die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle gegeben ist. Dieser Strom erzeugt in dem Arbeitswiderstand (R) einen Spannungsabfall, der nach geeigneter Verstärkung (V) in einem Meßinstrument (M), meist einem Schreiber, registriert wird. Das Polarogramm zeigt also den Gleichstrom in Abhängigkeit von der Gleichspannung und hat im allgemeinen die Form, wie sie in Abb. 2/(I) dargestellt ist.

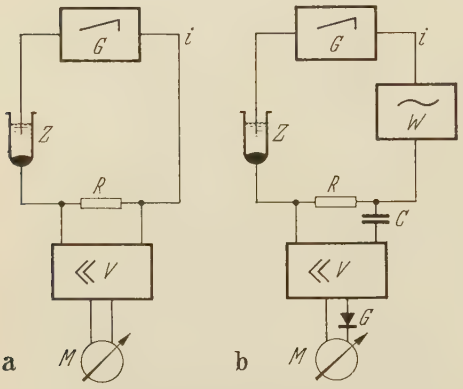


Abb. 1. Prinzipschaltbild der a Gleichstrom- und b Wechselstrompolarographie

Bei der Wechselstrompolarographie (Abb. 1b) ändert sich der Stromkreis nur insofern, als in Reihe zu der anliegenden Gleichspannung eine meist sinusförmige Wechselspannung geschaltet wird (W). Diese ist 1. von konstanter und niedriger Frequenz (Werte zwischen 1 und 250 Hz) und 2. von konstanter und kleiner Amplitude (Werte zwischen 1 und 50 mV). An der Zelle liegt jetzt also eine mit einer Wechselspannung obiger Eigenschaften modulierte Gleichspannung. Es fließt wieder ein Strom i', der natürlich von i verschieden ist, da die elektrischen Eigenschaften des Kreises jetzt in anderer Weise wirksam sind und die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle wesentlich durch die überlagerte Wechselspannung mitbestimmt werden. Formal läßt sich dieser Strom aufteilen in einen Gleich- und einen Wechselstromanteil. Gemessen werden soll nur der Wechselstrom. Deshalb wird zwischen Arbeitswiderstand und Verstärker ein Trennkondensator (C) eingeschaltet, der bei geeigneter Dimensionierung die Gleichspannung völlig abblockt, für den Wechselstrom aber nur einen kleinen Widerstand darstellt. Nach entsprechender Verstärkung, diesmal natürlich in einem Wechsel-

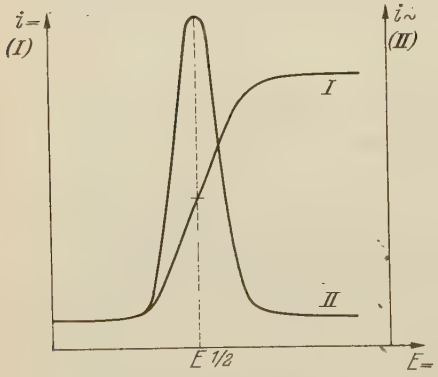


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Gleichstrom- (I) und Wechselstrompolarogramms (II)

spannungsverstärker, und Gleichrichtung (G) wird dann das Polarogramm gezeichnet, das also jetzt die Abhängigkeit des Wechselstromes von der anliegenden Gleichspannung zeigt [Abb. 2/(*II*)]. Das Wechselstrompolarogramm zeigt statt einer Stufe eine Spitze, gleicht also einem Derivativpolarogramm. Diese Ähnlichkeit ist aber nur formal, da die Derivativkurve nichts anderes darstellt, als das differenzierte Gleichstrompolarogramm, wobei nicht nur die Stufen, sondern auch alle Unregelmäßigkeiten (Tropfenzacken, Maxima usw.) mitdifferenziert werden, während das Wechselstrompolarogramm durch den Elektrodenvorgang selbst entsteht*, nämlich durch eine periodische Folge entgegengesetzter Durchtritts- (oder Verschiebungs-)reaktionen. Für den Spitzenstrom des Wechselstrompolarogramms läßt sich eine der Ilkovič-Gleichung entsprechende Beziehung ableiten, in der außer den bekannten Parametern zusätzlich die Amplitude und die Frequenz der überlagerten Wechselspannung eingehen. Wichtig für den Analytiker ist vor allem, daß 1. auch zwischen Spitzenstromstärke und Depolarisatorkonzentration ein linearer Zusammenhang besteht, 2. auch adsorbierbare Stoffe charakteristische Stromstärkemaxima beim Adsorptions- bzw. Desorptionspotential ergeben und 3. die Stromstärke im Gegensatz zur Gleichstrompolarographie vom Reversibilitätsgrad der Elektrodenreaktion abhängt. Bei stark irreversiblen Reaktionen ist die Stromspitze um mehrere Zehnerpotenzen kleiner, so daß praktisch nur reversibel oder nahezu reversibel reduzierbare Depolarisatoren für eine wechselstrompolarographische Bestimmung in Frage kommen.

Die Vorteile gegenüber der Gleichstrompolarographie liegen vor allem im gesteigerten Auflösungsvermögen. Wenn in einem Gleichstrompolarogramm die Halbstufenpotentiale zweier Depolarisatoren weniger als 100 mV auseinander liegen, so ist eine gleichzeitige quantitative Bestimmung beider Stoffe nebeneinander nicht mehr möglich, da sich zwischen beiden Stufen kein eindeutiger Grenz- bzw. Grundstrom mehr abzeichnet. — Liegen andererseits die Halbstufenpotentiale zwar genügend weit auseinander, ist aber das Konzentrationsverhältnis des edleren zum unedleren Depolarisator groß ($>10:1$), so ist eine genaue Bestimmung nebeneinander ebenfalls nicht möglich, da die zweite Stufe aus dem Pegel der Tropfenzacken der ersten nicht mehr eindeutig herauszulösen ist. — In beiden Fällen kommt man mit der Wechselstrompolarographie weiter und zwar lassen sich zwei Stufen noch trennen, wenn die Differenz der Halbstufenpotentiale größer als 40 mV ist, das Konzentrationsverhältnis kann 100:1, in günstigen Fällen bis über 1000:1 sein. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist der,

* Auf diesen Unterschied sei besonders deshalb hingewiesen, weil in der englischen Literatur häufig auch für Wechselstromverfahren der Ausdruck „derivativ"-Polarographie verwandt wird.

daß in der Gleichstrompolarographie alle Stufen aufeinander sitzen, also gegeneinander vermessen werden müssen. In der Wechselstrompolarographie dagegen wird jede Stufe für sich gegen den gemeinsamen Grundstrom vermessen. Steigern kann man das Auflösungsvermögen in vielen Fällen noch durch geeignete Wahl der Lösungszusammensetzung (z. B. Komplexbildung), da sich damit oft der Reversibilitätsgrad der Reaktion ändern läßt, der ja, wie bereits erwähnt, die Stufenhöhe entscheidend mitbeeinflußt. Die Tatsache, daß irreversible Reduktionen nur schwache Wechselströme zu liefern vermögen, bringt den Vorteil mit sich, daß die Lösungen bei nicht zu kleinen Konzentrationen nicht entlüftet zu werden brauchen.

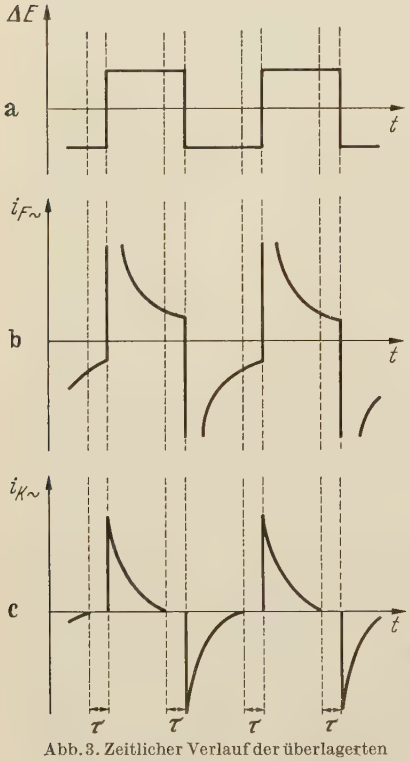


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der überlagerten Rechteckspannung (a), des Faradayschen Stromes (b) und des Kapazitätsstromes (c)

Die Empfindlichkeit ist bei der Wechselstrompolarographie etwas geringer als bei der Gleichstrompolarographie, da die bei jedem Tropfen neu gebildete Doppelschichtkapazität nicht nur einmalig aufgeladen, sondern zusätzlich periodisch im Rhythmus der überlagerten Wechselspannung umgeladen wird. Der die Empfindlichkeit begrenzende Kapazitätsstrom ist also verhältnismäßig groß.

Barker u. Jenkins[1] haben daher einen Wechselstrompolarographen konstruiert, bei dem durch eine sinnvolle elektronische Anordnung der Kapazitätsstrom aus dem Gesamtstrom eliminiert und damit die Empfindlichkeit erheblich gesteigert wird. Dieser „Square-Wave-Polarograph" benutzt statt sinusförmiger Wechselspannung eine rechteckige und bedient sich im wesentlichen zweier experimenteller Kunstgriffe:

1. Es wird der Strom nicht während der gesamten Lebensdauer des Tropfens registriert, sondern nur am Ende zu einem Zeitpunkt, an dem die Oberflächenzunahme und damit auch der Ladestrom nur noch gering sind*. Der kleine noch verbleibende Restladestrom wird durch eine lineare Gegenstromkompensation unterdrückt.

* Das gleiche Prinzip wird in der Tastpolarographie angewandt. Vgl. A. W. Elbel: „Tastpolarographie", diese Z. **173**, 70 (1960).

2. In Abb. 3a sei der zeitliche Verlauf der überlagerten Rechteckspannung aufgetragen, darunter (b) im gleichen Zeitmaßstab der Verlauf des Reaktionsstromes $i_{F\sim}$, der zunächst senkrecht ansteigt und dann langsam asymptotisch gegen Null absinkt, bis er bei der Umkehrung der Rechteckspannung wieder in entgegengesetzter Richtung anspringt. In (c) schließlich ist der Kapazitätsstrom $i_{K\sim}$ aufgetragen, der ebenfalls senkrecht ansteigt, dann aber viel schneller gegen Null fällt, bis er ebenfalls wieder in entgegengesetzter Richtung anläuft. Wie schnell er auf Null absinkt, hängt von der Zeitkonstanten des Stromkreises ab. Wenn man nun nicht während der Gesamtdauer des Rechteckimpulses den Strom registriert, sondern nur während eines Zeitintervalles τ, zu

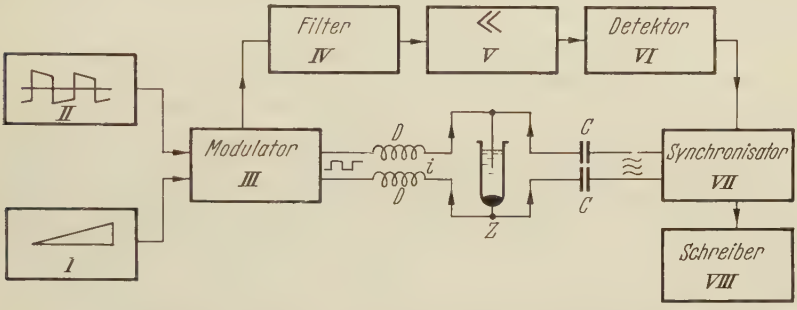


Abb. 4. Blockschaltbild des Square-Wave-Polarographen nach Barker und Jenkins

dem der Kapazitätsstrom bereits auf Null abgesunken ist, der Faradaysche Strom aber noch einen beträchtlichen Wert hat, so bekommt man tatsächlich einen vom Kapazitätsstrom praktisch freien Gesamtstrom. Voraussetzung dazu ist, daß die Frequenz der Rechteckspannung, Widerstand und Kapazität des Kreises und die Registrierzeit τ so aufeinander abgestimmt sind, daß die in Abb. 3 skizzierten Verhältnisse etwa gültig sind.

Die Wirkungsweise des Square-Wave-Polarographen sei an Hand des Blockschaltbildes (Abb. 4) erläutert:

Die in einem Sägezahngenerator (*I*) gewonnene langsam ansteigende Gleichspannung wird im Modulator (*III*) mit der im Rechteckgenerator (*II*) erzeugten Rechteckspannung (4—35 mV; 225 Hz) moduliert und an die Zelle (*Z*) gegeben. Dann fließt ein Strom i, den man sich formal aus folgenden Anteilen zusammengesetzt denken kann:

1. dem aus der Gleichstrompolarographie geläufigen Durchtrittsgleichstrom $i_{F=}$,

2. dem ebenfalls in der Gleichstrompolarographie auftretenden und durch die dauernd neu wachsende Elektrodenoberfläche bedingten Kapazitätsladestrom $i_{K=}$,

3. dem durch die überlagerte Wechselspannung hervorgerufenen Durchtrittswechselstrom $i_{F\sim}$ und

4. dem zusätzlichen durch die Umladung der Doppelschicht bewirkten Kapazitätsstrom $i_{K\sim}$, also:

$$i = i_{F=} + i_{K=} + i_{F\sim} + i_{K\sim}.$$

Registriert werden soll nur der dritte Anteil, also $i_{F\sim}$. Der Zellstrom passiert zunächst ein Filter (*IV*), das die niederfrequenten Anteile, also im wesentlichen den Gleichstrom $i_{F=}$ zurückhält, wird im Verstärker (*V*) verstärkt und gelangt in den Detektor (*VI*). Dieser sperrt den Weg für den ersten Teil jedes Rechteckimpulses und gibt ihn nur für eine bestimmte Zeit τ (siehe Abb. 3) am Ende jedes Impulses frei. Dadurch wird, wie oben erklärt, der Stromanteil $i_{K\sim}$ eliminiert. Außerdem wird der Meßstrom hier gleichgerichtet, geglättet und weitergeleitet in den Synchronisator (*VII*), der wiederum den Weg für den Strom nur für eine begrenzte Zeit, diesmal am Ende jedes Tropfenlebens, freigibt. Dazu ist eine Synchronisation mit dem Tropfrhythmus erforderlich, die so arbeitet, daß über Trennkondensatoren (*C*) eine Hochfrequenzspannung (18 MHz) an die Zelle gelegt wird und die durch die sprunghafte Impedanzänderung der Zelle beim Tropfenabfall bedingte Änderung des Hochfrequenzstromes jeweils den Verzögerungskreis anstößt. Die Drosseln (*D*) verhindern ein Eindringen der Hochfrequenz in den eigentlichen Meßkreis. Die Kompensation des noch verbleibenden geringen Restes an Ladestrom geschieht dadurch, daß die Rechteckimpulse schon im Generator etwas abgeflacht werden, wie es in Abb. 4 übertrieben angedeutet ist. — Damit ist auch der letzte noch störende Anteil $i_{K=}$ beseitigt und der nunmehr mit $i_{F\sim}$ identische Strom kann im Schreiber (*VIII*) registriert werden.

Die Square-Wave-Polarographie bietet alle Vorteile der gewöhnlichen Wechselstrompolarographie und hat darüberhinaus eine Empfindlichkeit, die eine analytische Bestimmung bei Konzentrationen bis zu 10^{-7} Mol/l gestattet. Allerdings treten hierbei zusätzliche Schwierigkeiten auf, da bei derart gesteigerter Empfindlichkeit erhebliche Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Leitsalze und Lösungsmittel gestellt werden und zwar sowohl in Hinsicht auf elektrolytische als auch auf grenzflächenaktive Verunreinigungen, da ja beide Spitzenströme ergeben, die unter Umständen eine eindeutige Festlegung des Grundstromes unmöglich machen.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Wechselstrompolarographie findet man bei B. Breyer u. Mitarb.[2], den neusten Stand der Theorie bei H. Matsuda[3] und einen kritischen Vergleich von Gleich- und Wechselstromverfahren bei M. v. Stackelberg u. H. Schmidt[4], sowie F. v. Sturm[5].

Literatur

[1] Barker G. C. u. I. L. Jenkins: Analyst **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1953). — [2] Breyer, B., F. Gutmann u. H. H. Bauer: Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 67 (1956); vgl. diese Z. **153**, 275 (1956). — [3] Matsuda, H. : Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 977 (1958). — [4] von Stackelberg, M., u. H. Schmidt: Angew. Chem. **71**, 508 (1959). — [5] von Sturm, F.: diese Z. **173**, 11 (1960).

H. Schmidt, Institut f. physikal. Chemie der Universität, Bonn

---

A. E. R. E., Harwell

Pulse Polarography

By

G. C. Barker and A. W. Gardner

Introduction

Ferrett et al.[4] have shown that the square wave polarograph (S.W.P.) is the most sensitive of the instruments giving derivative polarograms. With the prototype of the commercially manufactured model*, reversibly reduced and irreversibly reduced ions can be detected at concentration as low as approximately $4 \cdot 10^{-8}$ M and 10^{-6} M respectively. The noise level of the electronic circuits is not the limiting factor for this sensitivity, which is determined more by the instability of a response associated with the capillary[1]. To obtain an appreciable improvement in performance the square wave frequency must be reduced to about 10 c/s and this introduces design difficulties arising from the small number of square wave cycles within the strobe delay time of the polarograph (~ 2 sec).

This improvement in performance can also be obtained by discarding the square wave voltage and substituting polarizing pulses of $\sim {}^1/_{25}$ sec duration, each of which occurs at a definite time (~ 2 sec) after the fall of the preceding mercury drop.

The general principles of pulse polarography are discussed here, and the results obtained with pulse polarograph employing pulses of $^1/_{25}$ sec duration are briefly described. This instrument is capable of detecting reversibly reduced and irreversibly reduced ions at concentrations down to about 10^{-8} M and $5 \cdot 10^{-8}$ M respectively. The instrument uses 58 valves and is only slightly simpler in design than the S.W.P.

General Principles

In pulse polarography the current flowing through the polarographic cell has three important components:

* Mervyn Instruments, St. Johns Wood, Woking, England.

1. A background diffusion current connected with electrode reactions in progress at the D.M.E. (dropping mercury electrode) prior to the polarizing pulse.

2. A current, produced by the pulse, associated with the charging and discharging of the double-layer capacity of the D.M.E.

3. A current, produced by the pulse, connected with changes in rates of electrode reactions.

To obtain high sensitivity the shape of the polarogram must be completely independent of the first and second of these.

Derivative Polarogram

In this case the polarizing pulses are of constant amplitude (50 mv) and are superimposed on a slowly changing polarizing voltage. If the solution in the cell contains ions which are being reduced prior to the application of the polarizing pulse the background current resulting from this reduction will vary with time in the same manner as the diffusion current in D.C. polarography. If the application of the polarizing pulse results in a change in the rate of an electrode reaction then there will be a sudden change in the diffusion current. The *change in diffusion current* produced by the pulse will be termed the electrode reaction current. This current gradually decays with time during a pulse, but is always finite just before the end of the pulse. For a reversible reduction, the magnitude of this current (at a fixed time in the pulse duration) is greatest at a potential close to the normal half wave potential. The double-layer capacity changing current decays rapidly if the internal resistance of the cell is small.

The separation of the current components produced by the pulse from the background current, may, in principle, be achieved by the use of a high pass filter. In practice the imperfections of such filters at low frequencies necessitate the use of an unconventional dynamic filter. By measuring the current over the second half of the pulse life the capacity changing current may be eliminated. Selection of the desired information is made by a somewhat similar procedure to that used in square wave polarography[3].

Normal Polarogram

The pulses, in this case, vary in amplitude from zero to 1 volt or more. Their amplitude is proportional to the elapsed time from the start of the sweep. They are superimposed on an adjustable polarizing voltage which is held constant during the recording of a polarogram, and their usual sign is such that they make the potential of the D.M.E. more negative. The cell current has the same three principal components listed above.

A normal polarogram produced in this unusual way shows the *change in diffusion current* produced by the pulse as a function of the

potential of the D.M.E. during the pulse. As only the change in current is measured, and the background current is eliminated by the dynamic filters, the polarogram is compensated for any reductions which are completely diffusion controlled at the starting potential. This compensation is fully automatic, thus interference from ions reduced at more positive potentials is avoided without introducing a derivative plot. Previously, only A.C. polarographs such as the S.W.P., giving derivative polarograms, have been able to operate satisfactorily in the presence of large amounts of interfering ions.

Since the elapsed time between the start of a pulse and the time interval over which the current is measured is much shorter than the drop time, the limiting value of the measured current change is appreciably larger than the limiting diffusion current in conventional polarography. This results in an increase in sensitivity of about 7 times, for a pulse length of 0.04 sec and a pulse delay time of 2 sec. An even greater gain in sensitivity can often be obtained if accurate compensation for the *change in residual current* produced by the pulse is provided.

Minor Currents

In addition to the current components already considered there are several minor currents, some of which tend to affect sensitivity adversely especially in normal pulse polarography.

a) Residual Current. When the potential of the D.M.E. is changed by the pulse, the residual current[5] associated with the expansion of the electrode also changes. This change in residual current is proportional to the charge which must be supplied to the double-layer capacity of the electrode at the start of the pulse to change the electrode potential, and so can be accurately neutralised by integrating the double-layer capacity charging current, taking a compensating current from the resulting voltage.

b) Capillary Response. This arises from a thin film of solution between the internal wall of the capillary and the mercury thread. This film enables the surface of the thread slowly to follow changes in drop potential, so that an abrupt change of electrode potential is always followed by a small current associated with the charging of the surface of the mercury thread produced by a reversible electrode reaction. The influence of this current is less pronounced in pulse polarography than in square wave polarography. The capillary response is generally proportional to a power of the pulse amplitude slightly greater than unity.

Compensation is provided by a current which is proportional to the pulse amplitude. The non-linear relation between pulse height and capillary response renders this compensation imperfect except over limited potential ranges, but, in practice, it is satisfactory even at the highest sensitivity on a normal pulse polarogram.

c) Oscillatory Current. This arises from the change in surface tension at the start of the pulse, which causes the drop to oscillate slightly. This oscillation will modulate the background current, and, if this is large, a small current may pass through the filter circuits. This current can be minimised by making the size of the drop small at the time of the pulse, and by keeping the pulse amplitude less than 0.2 to 0.3 volts.

d) Organic Adsorption Current. The current[2] associated with the adsorption or desorption of organic molecules on the surface of the D.M.E. always decays more rapidly than the electrode reaction current and thus has less influence on a derivative pulse polarogram than on a square wave polarogram. However, with high instrumental sensitivity it is desirable that the solution should contain little or no organic matter. Since this current does not normally vary linearly with pulse amplitude there is no completely satisfactory way of deriving a compensating current, although some compensation can be achieved with the aid of the capillary response compensation circuit.

Typical Polarograms

The polarograms which have been obtained with the prototype instrument clearly indicate that its performance is fully up to the anticipated standard. Thus, normal polarograms at low sensitivity (e.g. $10^{-3} - 10^{-4}$ M) are smooth curves (without electronic smoothing), with non-sloping, linear baselines and plateaux. Some exhibit small maxima, somewhat reduced by the addition of gelatine, the suppressor not influencing the height of the wave measured from baseline to plateau. Normal polarograms at high sensitivity (e.g. $10^{-6} - 10^{-7}$ M) maintain the satisfactory shape and smoothness of the polarogram made at low sensitivity, while the maximum sensitivity of the instrument is such that a divalent ion at the 10^{-7} M level produced a step with a height of about 30 mm. The fluctuations in the level of the baseline at this sensitivity do not exceed $\pm$ 2 mm with the maximum degree of electronic smoothing provided, and hence there is no difficulty in detecting reversibly-reduced and irreversibly-reduced ions at this concentration. The compensation of minor currents is entirely adequate to produce polarograms with flat baselines and plateaux at this sensitivity. The ability to yield normal polarograms of a satisfactory character for a low concentration of an ion in the presence of a large concentration of a more readily reducible ion has been tested with ferric-uranyl ion and copper-cadmium ion mixtures in concentration ratios of 1250:1 and 10^4:1 respectively. The resulting polarograms lead to the conclusion that one part of uranyl ion in the presence of $5 \cdot 10^3$ parts of ferric ion is readily detectable, while one part of cadmium ion in the presence of 10^4 parts of copper ion is also readily detectable.

Derivative polarograms show the same level of performance. There is the anticipated gain over the S.W.P. in sensitivity for irreversible reductions (resulting from the change in time scale). The ratio of the heights of derivative waves from the reductions of nickel (irreversible) and cadmium (reversible) is about 4 times larger with the pulse polarograph than with the S.W.P. The change in time scale also results in an improvement to the derivative polarograms from the reduction in capillary response. This gives a much flatter baseline than that obtained with the S.W.P. at the highest sensitivity, yielding polarograms which can be measured with greater ease and certainty.

In the absence of interfering ions reversibly reduced ions can often be detected with certainty at 10^{-8} M, on a derivative polarogram, while irreversibly reduced ions can usually be detected at $5 \cdot 10^{-8}$ M. The sensitivity of the pulse polarograph is thus appreciably higher than that of the S.W.P. particularly in the case irreversible reductions.

The pulse polarograph can be used with base solutions about 10 times more dilute than those used in square wave polarography and satisfactory polarograms have been obtained with solutions as dilute as 0.01 M KCl. Impurities in the base electrolyte are thus less important in pulse polarography than in square wave polarography.

In only one respect is the derivative circuit of the present instrument inferior to the S.W.P. in performance; minor constituents can only be detected in the presence of a major constituent that is reduced at a more positive potential when the concentration ratio is larger than 10^{-4}, whereas the corresponding figure for the S.W.P.[4] is 5—10 times smaller.

Summary

The application of a pulse technique to polarography results in a further improvement in polarographic performance, the new instrument being capable of detecting reversibly reduced species at concentrations as low as 10^{-8} M, and irreversibly reduced species at $5 \cdot 10^{-8}$ M. The new instrument also yields both derivative and normal polarograms of much improved types. We are indebted to Mr. R. J. Jacob of the Electronics Division, A.E.R.E., for invaluable assistance in the construction of the electronic equipment.

References

[1] Barker, G. C.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 118 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 442 (1959). — [2] Barker, G. C., and A. W. Gardner: A.E.R.E. C/R 1606, 1955 (H.M.S.O.). — [3] Barker, G. C., and I. L. Jenkins: Analyst **77**, 685 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 45 (1953). — [4] Ferrett, D. J., G. W. C. Milner, H. I. Shalgosky and L. J. Slee: Analyst **81**, 506 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **156**, 290 (1957). — [5] Milner, G. W. C.: The Principles and Applications of Polarography and other Electro-analytical Processes, Longman, Green & Co., 1957, p. 67.

Dr. G. C. Barker; A. E. R. E. Harwell, Didcot, Berksh Great Britain

Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn

Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode

Von
W. Vielstich

Rotierende Elektroden sind bereits von Nernst[8] benutzt worden. Es handelte sich meist um quer zur Drehachse angeordnete Platinstifte. Die Rührung wird so direkt durch die Elektrode vorgenommen, und ein rascher Konzentrationsausgleich in unmittelbarer Umgebung der Elektrodenoberfläche ist gewährleistet.

Diese Elektroden sind für analytische Zwecke verwendbar, wenn der Zusammenhang zwischen Strom, Konzentration des Depolarisators und Rotationsgeschwindigkeit empirisch ermittelt ist. Es ist jedoch nicht möglich, die kinetischen Daten der Elektrodenreaktion oder gegebenenfalls vorgelagerter chemischer Reaktionen zu ermitteln. Auch der Diffusionskoeffizient des Depolarisators kann nicht bestimmt werden, da die verwickelten hydrodynamischen Verhältnisse eine Berechnung der Konzentrationsverteilung vor der Elektrode nicht zulassen.

Eine rotierende Elektrode, die sich für quantitative Untersuchungen kinetischer Größen eignet, ist die vor allem von der Frumkinschen Schule verwandte rotierende Scheibe[7]. Definierte Strömungsverhältnisse ermöglichen hier die genaue Berechnung der konvektiven Diffusion zur Elektrode und damit auch die Überlagerung von Stofftransport und Kinetik, die für die Größe des Stromes bestimmend ist. Im folgenden soll vor allem gezeigt werden, daß es mit Hilfe dieser Elektrode in vielen Fällen möglich ist, die Kinetik vorgelagerter chemischer Reaktionen, insbesondere auch sehr schneller Reaktionen, zu untersuchen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird mit der anderer elektrochemischer Methoden zur Bestimmung schneller Reaktionen in Lösungen verglichen.

Nernstsche Diffusionsschicht an der rotierenden Scheibe

Hydrodynamisch bemerkenswert an der rotierenden Scheibe ist, daß die Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der Oberfläche homogen ist; d.h. die Dicke der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} ist unabhängig vom Radius. Da nun für laminare Strömungen Geschwindigkeitsprofil (Prandtl-Schicht δ_{Pr}) und Konzentrationsgradient (Nernst-Schicht δ_N) durch die Beziehung $\delta_N = (D/\nu)^{1/3}\,\delta_{Pr}$ (D = Diffusionskoeffizient, ν = kinematische Zähigkeit) miteinander verknüpft sind[10], folgt aus $\delta_{Pr} \neq f(r)$, daß auch die Diffusionsschicht über die gesamte Scheibe gleiche Dicke besitzt. Ähnlich günstige Verhältnisse herrschen sonst nur noch bei dem in eine ruhende Lösung hineinwachsenden Quecksilbertropfen der klassischen Polarographie.

Für eine gleichmäßige Diffusionsschicht an der Elektrode muß an sich vorausgesetzt werden, daß die Ausdehnung der Scheibe unbegrenzt ist. Diese Bedingung wird umgangen, indem man den Rand der Scheibe aus Isolatormaterial herstellt. Dies geschieht z.B. dadurch, daß man einen Platindraht axial in ein Glasrohr einschmilzt und das Ende des so entstandenen Stabes gleichmäßig abschleift. Die Strömungswirbel befinden sich dann am Glasrand, und über dem elektrisch leitenden Teil der Scheibe sind die Strömungsverhältnisse ideal wie an einer Scheibe mit unendlich großem Radius.

Bestimmung von Transportgrößen

In vielen Fällen ist allein die Geschwindigkeit des Stofftransportes bestimmend für die Größe des Stromes. Für die Grenzstromdichte (Konzentration $C(0)$ an der Elektrodenoberfläche gegen Null) folgt nach LEWITSCH[7]

$$j_{\text{lim}} = \frac{nF\,D\,C_0}{\delta_N} = \frac{nF\,D\,C_0}{1{,}61\,(D/\nu)^{1/3}\,(\nu/\omega)^{1/2}} \quad *$$

d.h. $j_{\text{lim}} \sim D^{2/3} \cdot C_0\, w^{1/2}$ ($\omega = 2\pi$ f = Kreisfrequenz).

Bei Auftragung des gemessenen Grenzstromes gegen $\omega^1/_2$ erhält man eine Gerade, aus deren Neigung der Diffusionskoeffizient D oder die Depolarisatorkonzentration C_0 zu berechnen sind.

In verschiedenen russischen Arbeiten[3,7] wurde gezeigt, daß die $\omega^1/_2$-Abhängigkeit streng erfüllt ist. Die mit der rotierenden Scheibe ermittelten Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten überein.

Kinetik vorgelagerter Reaktionen

Die Untersuchung auch sehr schneller vorgelagerter chemischer Reaktionen ist polarographisch[1,9] und galvanostatisch an ruhenden Elektroden[2,4] bereits mit Erfolg durchgeführt worden. Voraussetzung für die Auswertung der Messungen ist die Berechnung der durch den Stofftransport komplizierten kinetischen Gleichungen[4,5].

Für den Fall der rotierenden Scheibe haben KOUTECKY u. LEWITSCH[6] kürzlich die Lösung angegeben. Sie lautet für eine monomolekulare Reaktion $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$ und $A \rightarrow C$ an der Elektrode:

$$j = \frac{nF\,D\,C_0}{1{,}61(D/\nu)^{1/3}(\nu/\omega)^{1/2}\left[1 + \frac{K_1/K_2}{1{,}61}\,\frac{\omega^{1/2}}{(K_1+K_2)^{1/2}}\,(D/\nu)^{1/6}\right]}.$$

* Bei der Korrektur nachgetragen: durch Einbeziehung eines weiteren Gliedes der von COCHRAN [Proc. Camb. Phil. Soc. **30**, 365 (1934)] angegebenen Reihenentwicklung für die Strömungsgeschwindigkeit erhalten GREGORY und RIDDIFORD (J. Chem. Soc. **1956**, 3756) eine genauere Formel für δ_N und damit auch für den Grenzstrom:

$$\delta_N = 1{,}805\left[0{,}8934 + 0{,}316\left(\frac{D}{\nu}\right)^{0{,}36}\right]\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2}.$$

Für $K_2 \to \infty$, d.h. verschwindende kinetische Hemmung, geht diese Gleichung in die für transportbestimmten Grenzstrom über (vgl. oben). Je stärker der Einfluß der Kinetik ist, desto niedriger wird die polarographische Stufe.

In den meisten Fällen ist es zweckmäßig, statt des Vergleichs der Stufenhöhen eine Auswertung der Meßergebnisse vorzunehmen, wie sie analog bei der galvanostatischen[4] und bei der polarographischen Methode[9] bereits durchgeführt wird. Man mißt die Grenzströme bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Elektrode und trägt $j \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ gegen j auf. Für das Beispiel der Dissoziation schwacher Säuren $H^+ + A^- \underset{k_d}{\overset{k_r}{\rightleftharpoons}} HA$ und $H^+ + e^- \to H_{ad}$ sowie $A^- \gg HA$ (pseudomonomolekular) ergibt sich

$$j \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} = \text{Const} - \frac{\sqrt{A^-}}{K\sqrt{k_r}} \frac{D^{1/6}}{1{,}61\,\nu^{1/6}} \cdot j$$

(K = Dissoziationskonstante). Bei nur transportkontrolliertem Strom erhält man eine Horizontale im $j \frac{1}{\sqrt{\omega}} - j$ Diagramm. Spielt die Geschwindigkeit der vorgelagerten Dissoziation eine Rolle, so kann man aus der Neigung der Geraden die interessierenden kinetischen Größen k_r und k_d berechnen. Gegenüber dem Vergleich der Stufenhöhen ist die Genauigkeit erhöht, der Wert von C_0 geht nicht mehr in die Auswertung ein.

Fordert man als Mindestabweichung für den höchsten Stromwert (maximale Drehzahl) 10% des Ordinatenwertes für $j \to 0$, so folgt als Bedingung für den Ausdruck $\frac{K\sqrt{k_r}}{\sqrt{A^-}} = \frac{\sqrt{K\,k_d}}{\sqrt{A^-}}$:

$$\frac{K\sqrt{k_r}}{\sqrt{A^-}} \leqslant 10 \frac{D^{1/6}\,\omega_{\max}^{1/2}}{1{,}61\,\nu^{1/6}} \approx 75,$$

wenn man $w_{\max} = 2000\ \text{sec}^{-1}$ setzt[3]. Bei Überschreiten einer kritischen Drehzahl (bei festem Radius) tritt schließlich Turbulenz ein ($Re_{\text{Krit}} = \left(\frac{vd}{\nu}\right)_{\text{Krit}} = \left(\frac{\omega r^2}{\nu}\right)_{\text{Krit}} \approx 10^5$). Analog ergibt sich für die galvanostatische Methode bei Auftragung $j\sqrt{\tau} - j$ (τ = Transitionszeit)

$$\frac{K\sqrt{k_r}}{\sqrt{A^-}} \leqslant \frac{10}{\sqrt{\tau_{\min}}} \approx 100$$

mit $\tau_{\min} = 10^{-2}$ sec. Noch kleinere Zeiten sind wegen der Störung durch Aufladung der Helmholtzschen Doppelschicht nicht möglich.

Arbeitet man bei der polarographischen Methode mit Variation der Tropfzeit, so liefert die kürzeste Tropfzeit die Begrenzung. Mit $\tau_{T\tau\,\min} = 2$ sec folgt

$$\frac{K\sqrt{k_r}}{\sqrt{A^-}} \leqslant \frac{10}{\sqrt{\tau_{T\tau\,\min}}} \approx 5 .$$

Nach Einsetzen von A kann man aus obigen Bedingungsgleichungen die maximale, noch gut meßbare Dissoziationsgeschwindigkeit ausrechnen. Die Auflösung ist um so besser, je größer A^- ist. Die zulässige A^--Ionenkonzentration ist jedoch dadurch begrenzt, daß die Reaktionsschichtdicke $\delta_R = \sqrt{\frac{D_{B^+}}{k_r \cdot A^-}}$ (11) größer als etwa 20 Å bleiben sollte. (Der maximale Wert für A^- liegt bei 10^{-2} m.) Wegen der endlichen Oberflächenrauhigkeit fester Elektroden ist diese Bedingung für die rotierende Scheibe besonders wichtig.

Literatur

[1] Brdicka, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, II, 41 (1954); Proc. Polar. Conf. Warsaw **1956**, 31. — [2] Delahay, P., u. W. Vielstich: J. Amer. chem. Soc. **77**, 4955 (1955). — [3] Frumkin, A. N.: Z. physik. Chem. **207**, 321 (1957). — [4] Gierst, L., u. A. Juliard: Comm. CITCE **1951**, 117, 279. — [5] Koutecky, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 311 (1953); **19**, 857 (1954). — [6] Koutecky, J., u. B. G. Lewitsch: Ž. physic. Chim. (russ.) **32**, 1565 (1958). — [7] Lewitsch, B. G.: Acta physicochim. URSS **17**, 257 (1942); **19**, 117 (1944); Discuss. Faraday Soc. **1**, 37 (1947). — Siver, C., u. B. N. Kabanov: Ž. physic. Chim. (russ.) **22**, 53 (1948); **23**, 428 (1949). — Wagner, C.: J. electrochem. Soc. **95**, 161 (1949). — [8] Nernst, W., u. E. S. Merriam: Z. physik. Chem. **53**, 235 (1905). — Rüetschi, P., u. W. Vielstich: Z. physik. Chem., N. F. **4**, 124 (1955). — [9] Rüetschi, P.: Z. physik. Chem., N. F. **5**, 323 (1955). — [10] Vielstich, W.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 646 (1953). — [11] Wiesner, K.: Chem. Listy **41**, 6 (1947).

Dr. W. Vielstich, Institut für physikal. Chemie der Universität Bonn

---

Oscillographische Bestimmung der auf Elektrodenoberflächen adsorbierten reduzierbaren und oxydierbaren Stoffe. F. G. Will und C. A. Knorr[1] berichten über die Ergebnisse von Messungen der Wasserstoff- und Sauerstoffadsorption an glattem Platin in 8 n Schwefelsäure bei N_2- und H_2-Bespülung im Gebiet positiver Bezugsspannungen zwischen 0 V und 2,2 V. Die Messungen sind mit einer der Kathodenstrahlpolarographie verwandten Methode der Vorgabe von Dreieckspannungen durchgeführt worden, deren Amplitude zwischen 0 V und 4 V und deren Periode zwischen 1/1000 sec und 20 min stetig verändert werden kann. Die Vorgabe der zeitproportional zu- und abnehmenden Spannung erfolgt mittels eines vollelektronischen Spannungsgebers, d. h. der Kombination eines Dreieckgenerators und eines Potentiostaten nahezu stromlos zwischen Versuchselektrode und unpolarisierter Wasserstoffnormalelektrode, während der Strom von einer Gegenelektrode aufgenommen wird. Die Integration der photographierten Strom-Zeit-Kurven ergibt unmittelbar die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Wasserstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Bezugsspannung. Ein Vergleich mit den

Resultaten, die von anderen Autoren mit den bekannten Methoden der Wechselstrompolarisation und der Ladekurven gewonnen wurden, zeigt bei mittleren Spannungsgeschwindigkeiten des Dreiecks eine Übereinstimmung der Werte für die Wasserstoffbedeckung innerhalb 10%. Über die Sauerstoffbedeckung gestatten Wechselstrommessungen bis jetzt keine quantitativen Aussagen. Die mit der Dreieckmethode erhaltenen Werte für die Sauerstoffbedeckung sind oberhalb 1,6 V größer als die von anderen Autoren mit Ladekurven gewonnenen und erreichen bei 2,2 V sogar das Doppelte jener Werte. Das liegt unseres Erachtens daran, daß bei den Ladekurven ein Teil des Sauerstoffs erst im H-Adsorptionsgebiet abgebaut wird, so daß eine einwandfreie Trennung der Ladekurvenstufen nicht mehr möglich ist. Eine derartige Verschleppung von adsorbiertem Sauerstoff in das H-Adsorptionsgebiet unterhalb +0,4 V haben die Verfasser bei kleineren Dreieckperioden eindeutig beobachtet. Die weitere Auswertung der Kurven bestätigt eine geringe Entladungshemmung des Wasserstoffs sowie die starke Irreversibilität der Sauerstoffadsorption. Zwischen 0,4 V und 0,8 ergibt die Dreieckmethode einen nahezu spannungsunabhängigen Wert für die Doppelschichtkapazität von 175 μF/cm^2, was mit Ladekurvenmessungen und neueren Impedanzmessungen befriedigend übereinstimmt, wenn man den Einfluß einer etwas verschiedenen Rauhigkeit der Elektrodenoberfläche berücksichtigt.

[1] Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München.

Tintenschreiberpolarographen. A. Kuntze[1] gibt eine vergleichende und kritische Übersicht über die derzeitig auf dem Markt befindlichen Polarographen mit Tintenschreiber.

[1] Firma Dr. A. Kuntze, Bau elektronischer Apparate, Düsseldorf.

Über Aufbau und Wirkungsweise des Polarecord, eines modernen Polarographen mit Kompensographenschreiber, berichtet E. Greuter[1].

[1] Methrom A.G., Herisau, Schweiz.

Some Recent Developments and Applications of Polarography in Great Britain. W. J. Parker[1] gibt eine Übersicht über die Entwicklung der Polarographie unter besonderer Berücksichtigung neuerer Methoden wie der Wechselstrom-, oscillographischen und „Square-Wave"-Polarographie in Großbritannien. Weiter wird über die Arbeit der „Polarographic Society" und der „British Polarographic Research Institute" berichtet.

[1] British Porarographic Research Institute, Woking, Surrey.

Der Einfluß der Geschwindigkeit der Spannungsänderung in der oscillographischen Polarographie. E. Vianello[1] weist darauf hin, daß die Geschwindigkeit der Spannungsänderung einer der wichtigsten Parameter bei der Verwendung linear ansteigender Spannung in der oscillographischen Polarographie ist. Es wird der Einfluß der Änderung der Geschwindigkeit der Spannungsänderung auf die Gestalt der Kurven und die Spitzenströme für den Fall diffusionsbedingter, kinetischer und adsorptionsbedingter Ströme diskutiert.

[1] Institut f. physikal. Chemie der Universität Padua.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Die Grundlagen der Polarographie

Von
M. v. Stackelberg

Die Theorie der polarographischen Stromstärke behandelt ein idealisiertes System. Der Praktiker steht vor der Frage, in welchen Punkten seine „reale" Tropfelektrode wesentliche Abweichungen von der „idealen" aufweisen kann. Es wird daher besprochen, welche Voraussetzungen bei der theoretischen Ableitung der Stromstärkegleichung („verbesserte Ilkovič-Gleichung") gemacht werden, und wie sich Abweichungen von diesen Voraussetzungen auswirken können.

Von einer Diskussion der Störungen, die die Elektrodenreaktion erfahren kann, z. B. durch Adsorptionsschichten oder durch Nebenreaktionen wird hierbei abgesehen. — Praktisch unerheblich sind die Abweichungen der realen Tropfelektrode von der idealen in geometrischer Hinsicht: Die nicht genau kugelförmige Gestalt, das endliche Anfangsvolumen des Tropfens, die Abschirmung des Diffusionsraumes durch die Capillare. Ebenso ist die Voraussetzung der Theorie, daß der Depolarisator nur durch Diffusion zu der Elektrodenoberfläche gelangt, ausreichend erfüllt, wenn der übliche Leitsalzüberschuß angewandt wird und wenn durch einen Maximadämpfer für Unterdrückung von Strömungen gesorgt ist. Unerheblich ist auch der Umstand, daß man im allgemeinen nicht die mittlere Stromstärke registriert, sondern eine, die noch durch die Schwankungen der momentanen Stromstärke mit der Tropfperiode beeinflußt ist — vorausgesetzt, daß die Höhe der „Zacken" nicht mehr als etwa 10% der mittleren Stromstärke beträgt.

An erheblichen Störungen verbleiben: Der Kapazitätsstrom bei kleiner Depolarisatorkonzentration, der „Verarmungseffekt" und unter ungünstigen Umständen der Einfluß des „Rückdruckes" des Quecksilbertropfens auf die Zuflußgeschwindigkeit des Quecksilbers.

Dem Verarmungseffekt, den Hans, Henne u. Meurer[1] untersucht haben, seien einige Worte gewidmet. Der Tropfen wächst — entgegen den Voraussetzungen der Theorie — in einer Lösung, die bereits an Depolarisator verarmt ist, weil der vorhergehende Tropfen beim Abfallen einen Teil seiner Diffusionsschicht unterhalb der Capillarenbasis zurückläßt. Hierdurch wird die Stromstärke in praktischen Fällen um etwa 3—8% erniedrigt. Der analytische Praktiker muß bei höheren Genauigkeitsansprüchen darauf achten, daß Analysen- und Eich-Aufnahmen

unter so gleichartigen Bedingungen durchgeführt werden, daß dieser Verarmungseffekt von der gleichen Größe ist. Um dies zu verdeutlichen, sei darauf hingewiesen, daß eine schwache Strömung, die an der Tropfenoberfläche nach oben führt, nicht erhöhend auf die Stromstärke wirkt, sondern erniedrigend. Die verarmte Lösung der Diffusionsschicht wird zur Capillarenbasis geführt und entzieht sich dort dem Mitgerissenwerden beim Tropfenabfall. In solchen Fällen kann ein Maximadämpferzusatz die Stromstärke um mehrere Prozent *erhöhen*.

Da der Rückdruck des Quecksilbertropfens eine Fehlerquelle ergeben kann, die vielfach nicht beachtet wird, sei auf diesen Punkt in einem abgetrennten Teil des Berichtes ausführlicher eingegangen.

Literatur

[1] Hans, W., W. Henne u. E. Meurer: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 836 (1954).

Prof. Dr. M. v. Stackelberg, Institut für Physikal. Chemie der Universität Bonn, Wegelerstr. 12

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Der Rückdruck des Quecksilbertropfens als Fehlerquelle bei polarographischen Analysen

Von

M. v. Stackelberg

Mit 1 Textabbildung

Der „Rückdruck", den die gekrümmte Tropfenfläche auf das Quecksilber ausübt, erreicht im Moment des Abreißens eines Tropfens einen erheblichen Betrag. Der beginnende neue Tropfen hat einen Krümmungsradius, der gleich dem Capillarenradius r ist. Die Beziehung $p_r = 2\,\sigma/r$ liefert für diesen maximalen Rückdruck p_r bei einer Grenzflächenspannung $\sigma = 400$ dyn/cm folgende Werte:

Capillarendurchmesser $d = 2\,r =$	30	60	100 μ
max. Rückdruck p_r	$= 400$	200	120 Torr.

Unterschreitet der angewandte Hg-Druck diese Werte, dann tropft die Capillare nicht. Aber nur, wenn der Hg-Druck p mindestens doppelt so groß ist wie p_r, kann man sicher sein, daß der Rückdruck keinen 1% überschreitenden Fehler in der Stromstärke veranlaßt.

Der neue Tropfen hat zunächst eine saubere (maximadämpferfreie) Oberfläche und daher eine besonders große Grenzflächenspannung.

Dadurch kann der Hg-Strom für mehrere Sekunden ganz abgebremst werden, wenn p nur wenig größer als p_r ist — bis σ durch Dämpfer-Adsorption so weit sinkt, daß das Fließen wieder in Gang kommt. Bei etwas höherem Hg-Druck tritt die Pause nicht ein, aber die Ausflußgeschwindigkeit m und damit auch die Stromstärke i sind anfangs zu

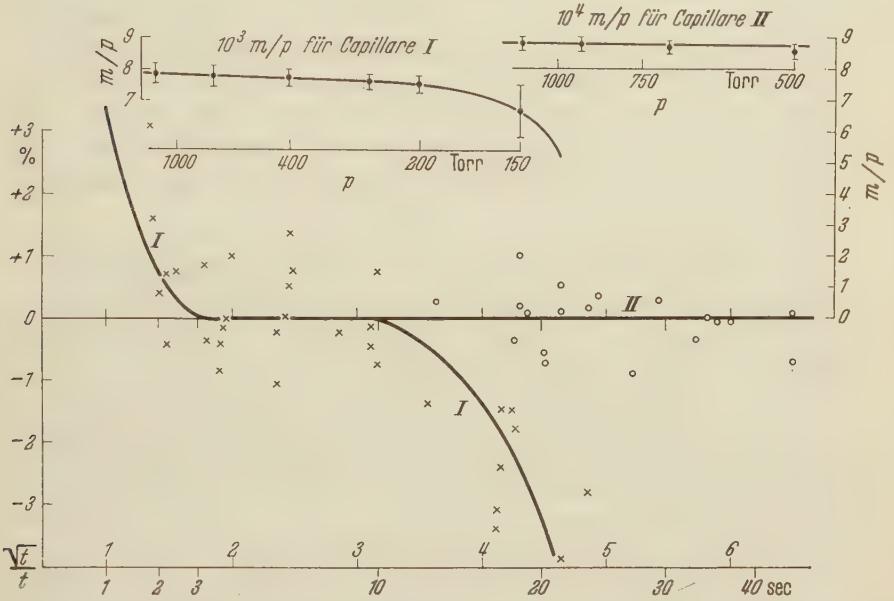


Abb. 1. Abszisse: Wurzel aus der Tropfzeit. Ordinate: Fehler der Stromstärke. Kreuze und Kurve *I*: Capillare, deren Strömungswiderstand für hohe Tropfzeiten nicht ausreichend ist. Kreise und Kurve *II*: Capillare mit ausreichendem Strömungswiderstand. Oben: m/p für Capillare *I* und *II*

niedrig (i-t-Kurve mit Wendepunkt). Die über die Tropfzeit gemittelte Stromstärke $\bar{i}$ kann um mehrere Prozent niedriger sein als dem Mittelwert $\bar{m}$ entspräche.

Abb. 1 zeigt dies an einem Beispiel auf Grund von Untersuchungen, die Tooме[2] durchgeführt hat. Als Ordinate ist die Abweichung der gefundenen Stromstärke von der theoretisch berechneten in Prozenten aufgetragen, Abszisse ist die Wurzel der Tropfzeit t*.

---

* Ordinate ist $100(I - I_{\text{ber}})/I_{\text{ber}}$ mit $I = i/Cm^{2/3}t^{1/6}$, $I_{\text{ber}} = 0{,}607\ D^{1/2}(1 + f \cdot 34\, D^{1/2}\, m^{-1/3}t^{1/6}) = 1{,}6885 + 0{,}087\, m^{-1/3}t^{1/6}$ mit $D = 7{,}75 \cdot 10^{-6}$ cm^2 sec^{-1} und dem empirischen Faktor $f = 0{,}545$, der dem Umstand Rechnung trägt, daß der Verarmungseffekt nicht ausgeschaltet war (vgl. M. v. Stackelberg[1]).

Man kann den Verarmungseffekt und damit die Notwendigkeit, einen empirischen Faktor zu verwenden, vermeiden, indem man anodische Ströme untersucht, die durch Verwendung von Amalgamen in der Tropfelektrode entstehen. Die Ergebnisse, die Tooме mit Cadmiumamalgam erhielt, bestätigen das hier Ausgeführte.

Als Lösung wurde $4 \cdot 10^{-3}$ m $K_3Fe(CN)_6$ in 0,1 m KCl mit 0,01% Gelatine benutzt.

Die Capillare *I* hatte einen Öffnungsdurchmesser $d = 105\,\mu$ (Tropfengewicht etwa 12,3 mg). Bei einem Hg-Druck $p = 700$ Torr war $m = 3{,}7$ mg/sec und $t = 3{,}4$ sec. Bei dieser weiten Capillarenöffnung, die einem maximalen Rückdruck von nur $p_r = 115$ Torr entspricht, erhält man, wie die Kreuze und die Kurve *I* der Abb. 1 zeigen, innerhalb der Streubreite von $\pm 1\%$ richtige Stromstärken bei Tropfzeiten von 3—10 sec ($p = 1100$—250 Torr). Bei kleineren Tropfzeiten wird die Stromstärke zu groß, weil eine Strömung am Tropfen (Maximum 2. Art) einsetzt. Bei größeren Tropfzeiten macht sich der Rückdruck bemerkbar. Die Kurve oben zeigt, daß m/p abzusinken beginnt, wenn $p < 2\,p_r$ wird.

Die Kurve *II* ist mit der gleichen Capillare aufgenommen worden, jedoch war sie in der Mitte stark verengt worden (etwas verengt war sie bereits bei den Versuchen der Kurve *I*), so daß jetzt bei $p = 700$ Torr $m = 0{,}42$ mg/sec und $t = 29$ sec waren. Nunmehr ist die Rückdruckstörung bis zu den höchsten Tropfzeiten verschwunden, weil auch z. B. bei $t = 42$ sec immer noch $p = 500 > 2\,p_r$ war. m/p bleibt konstant.

Diese Versuche dienten der Prüfung der verbesserten Ilković-Gleichung und sind daher bis zu sehr langen Tropfzeiten ausgedehnt. Hier sollen sie nur zeigen, daß die Stromstärke fehlerhaft wird, wenn der Hg-Druck p nicht mindestens doppelt so groß ist wie der maximale Rückdruck p_r.

Die üblichen Capillaren sind meist enger als die hier benutzte. Daher muß der Hg-Druck entsprechend größer sein. Bei einer Capillare mit nur 30 μ Durchmesser gibt es unter Umständen überhaupt keinen Hg-Druck, bei dem genau gearbeitet werden kann: Um Rückdruckfehler zu vermeiden, muß der Druck so hoch ($p > 800$ Torr) sein, daß man bereits in das Gebiet des Maximums 2. Art gelangt. Der waagerechte Teil der Kurve der Abb. 1 existiert dann nicht mehr.

Für beide Druckgrenzen läßt sich keine allgemein feststehende Angabe machen. Wann das Maximum 2. Art auftritt, hängt von der Leitsalz- und Dämpferkonzentration und von dem Potential (Entfernung vom elektrocapillaren Nullpotential) ab. Wann der Rückdruck störend wird, hängt außer dem inneren Strömungswiderstand der Capillare ebenfalls vom Potential und von der Dämpferkonzentration ab, da eine hohe Konzentration die Grenzflächenspannung des neuen Tropfens schnell vermindert. Wie leicht der Quecksilberstrom abgebremst werden kann, hängt aber auch von der Elastizität der Wandungen, in denen das Quecksilber zufließt, ab.

Diese Probleme entfallen, wenn man Capillaren mit nicht zu enger Öffnung nimmt (z. B. 80 μ Durchmesser) und durch eine Einengung

oberhalb der Öffnung oder durch eine genügende Länge der Capillare für eine genügende Heraufsetzung der Tropfzeit sorgt. Selbstverständlich spielt dies nur bei höheren Genauigkeitsansprüchen eine Rolle.

Literatur

[1] STACKELBERG, M. v.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 338 (1953). — [2] TOOME, V.: Diss. Bonn 1954.

Prof. Dr. M. v. STACKELBERG, Institut für Physikal. Chemie der Universität Bonn, Wegelerstr. 12

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Brussels, Belgium

The Influence of the Structure of the Double Layer on the Morphology of the Polarographic Curves*

By
LUCIEN GIERST

The cases where the rate-determining step is 1. the electron transfer, and 2. a prior chemical reaction, are separately discussed (for a detailed treatment, see ref.[2,3].

1. Slow Electron Transfer ("Irreversible Waves")[2]

A general theory is presented, based on the integration of

$$\frac{\vec{i}}{nFD_A} = \frac{d[A]}{dx} + \frac{z_A F}{RT}[A]\frac{d\psi}{dx}$$

with suitable boundary conditions.

In this relation, $\vec{i}$ is the fraction of the total current density corresponding to the direct discharge of the particle A, of charge z_A and diffusion coefficient D_A, ψ is the potential in the diffuse part of the double layer referred to the bulk of the solution (ohmic drop excluded) and x is the distance from the outer Helmholtz plane[4].

Under usual conditions of electrolysis, the final relation is equivalent to the well-known FRUMKIN relation[1,5], and the effect of the double layer is independent of the *absolute* value of the rate constant ("static" ψ effect). On the other hand, for large values of $z_A\psi_0$, the penetration through the diffuse part of the double layer becomes the rate-determining factor ("dynamic" ψ effect) and *the overall rate constant is independent of the discharge rate constant;* the final relation amounts then to the equations proposed by LEVICH[7]. The domain of validity of the FRUMKIN and

* Enlarged Abstract.

LEVICH theories can be delimited in function of the values of z_A, Z, and ψ_0 (Z being the charge of the constituants of the supporting electrolyte, supposed of symmetrical type).

2. Prior Chemical Reaction ("Kinetic Currents")[2,3]

If the thickness μ_0 of the reaction layer[8] is very small as compared with the equivalent thickness K of the double layer, and if z_B is the charge of the depolarizing particle B resulting from the prior chemical reaction:

$$\chi_\psi = \chi_0 \cdot \exp - \frac{z_B F}{RT} \psi_0$$

where χ is the function tabulated by KOUTECKY, and χ_0 the value of χ which would be observed if $\psi_0 = 0$.

If μ_0 is larger than K:

a) If the B particles are attracted, the partial excess contribution due to the double layer tends to become negligible, and

$$\chi_\psi \to \chi_0 \text{ when } \mu_0/K \to \infty .$$

b) If the B particles are repulsed, their passage through the diffuse part of the double layer may be rate-determining, and χ_0 has to be corrected by a term representative of a dynamic ψ effect.

Experimental Part

The proposed equations has been used 1. to elucidate the reaction mechanism with the help of suitable graphical discrimination tests

Table

Effect on the overall rate	Rate-determining step	
	Slow electron transfer	Prior chemical reaction
Accelerative	$Eu^{3+} \to Eu^{2+}$	$Ni^{2+} \cdot 6\,aq \to Ni^\circ$
	$Eu^{2+} \to Eu^{3+}$ (acc. or dec. according to the potential)	
Decelerative	$Ti^{3+} \to TiO^{2+}$	$Cd(CN)_4^{2-} \to Cd^\circ$
	$CrO^{2-} \to Cr^{III}$ (a)	$Hg(CN)_4^{2-} \to Hg^\circ$ (d)
	$IO_3^{4-} \to I^-$ (b)	$CrO_4^{2-} \to Cr^{III}$ (e)
	$BrO_3^- \to Br^-$ (b)	
	$Hg(CN)_4^{2-} \to Hg^\circ$ (c)	

Rem.: (a) main wave in alkaline medium; (b) in alkaline medium; (c) high ionic strength; (d) low ionic strength; (e) prewave.

and 2. to determine the kinetic parameters of the rate-determining step (for a given system, the nature of this step may depend on the importance of the ψ effect). The various reactions investigated are listed in the Table with particular reference to the type of mechanism and the resulting action of the double layer.

Conclusions

It is emphasized that proper account of the ψ effect allows not only a better understanding of the morphological pecularities of the polarographic curves and a more accurate evaluation of the kinetic constants, but may reciprocally bring useful information about the fine structure of the double layer itself. On a more practical point of view, as only irreversible waves are shifted by variation of ψ_0, careful adjustement of the supporting electrolyte may improve some simultaneous polarographic determinations. A typical example is the dosage of traces of Zn in Ni, which can be carried successfully in presence of tetraethylammonium ions, which are specifically adsorbed and displace negatively the wave of Nickel only.

References

[1] Frumkin, A. N.: Ž. Russ. Fis.-Chim. **24**, 244 (1950). — [2] Gierst, L.: to appear in J. electrochem. Soc. 1959. — [3] Gierst, L., and H. Hurwitz: to appear in Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 1959. — [4] Grahame, D. C.: Chem. Rev. **41**, 441 (1947). — [5] Kalish, T. V., and A. N. Frumkin: Ž. Russ. Fis.-Chim. **28**, 473 (1954). — [6] Koutecky, J.: Chem. Listy **47**, 323 (1953). — [7] Levich, B.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **67**, 309 (1949). — [8] Wiesner, K.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 64 (1947).

Prof. L. Gierst, Associate of the Belgian National Scientific Foundation, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Brussels (Belgium)

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie Jena
(Direktor: Prof. Dr. med. Hans Knöll)

Die polarographische Bestimmung der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen mittels Palladiumsol-Wasserstoff

Von
H. Berg

Mit 4 Textabbildungen

Auf Grund ihrer Reaktionsweise gehören die von Willstätter u. Paal[4] in die analytische und präparative organische Chemie eingeführten kolloiden Palladium- und Platinkatalysatoren ebenso wie die Enzyme zum Gebiet der Mikroheterogenkinetik. Als Meßmethode zur Registrierung des zeitlichen Verlaufes der katalytischen Hydrierung organischer Depolarisatoren ist die Polarographie den meisten anderen Verfahren überlegen.

Aus der Verminderung der Stufenhöhe (oder einer anderen konzentrationsproportionalen Eigenschaft einer Kurve z. B. der Oscillographie [nach Heyrovský], der Wechselstrompolarographie [nach Breyer] und anderen Verfahren) lassen sich diese Reaktionen bis herab zu Halbwertszeiten von etwa 50 sec verfolgen. Wie darüber hinaus im Falle

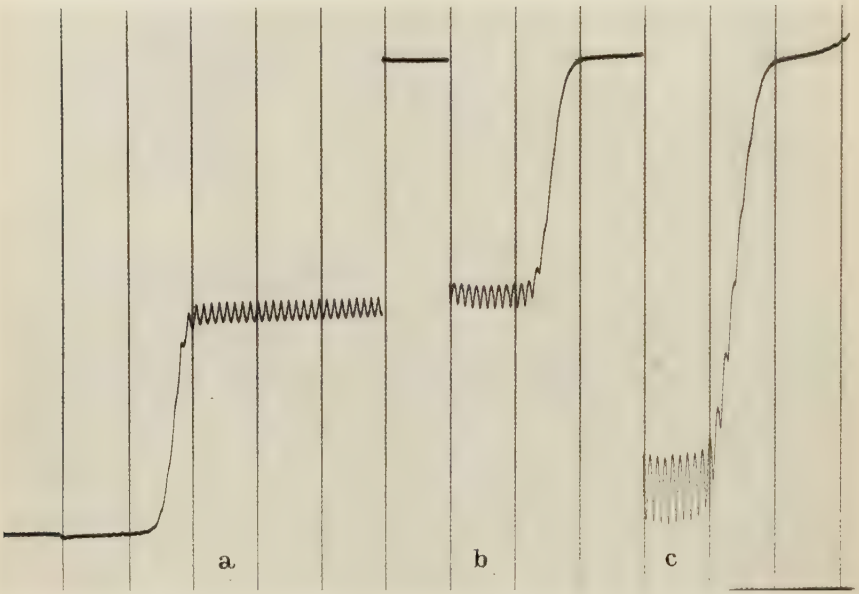


Abb. 1a — c. Polarographische Registrierung von diffusions- und kinetisch begrenzten Strömen. a Reduktionsstufe des Phenosafranins (10^{-3} m) (Acetatpuffer p_H 4; 2,5% Äthanol; 25° C) Heyrovskŷ-Polarograph V 301; b Oxydationsstufe des Leukophenosafranins (Null-Linie nach oben verlegt); c Kinetisch begrenzte Oxydationsstufe des Leukophenosafranins b nach Zusatz von Palladiumsol (0,0015 m mit Gummi arab. als Schutzkolloid) $\frac{i_k}{i_d} = 1{,}84$; $k' = 1{,}2 s^{-1}$

reversibler Hydrierungen mit entsprechenden Depolarisatoren (Chinonen, Farbstoffen) noch Reduktionen mit Halbwertszeiten < 1 sec zu erfassen sind, soll nun anhand unserer Untersuchungen gezeigt werden, die auf einer Entdeckung von K. Wiesner[6] aufbauen.

Danach wirkt Palladiumsol in wasserstoffgesättigter Lösung eines reversiblen Depolarisators ($R + 2\,H \rightleftharpoons RH_2$) als Hydrierungskatalysator bei einer in den Elektrodenprozeß (1) eingelagerten Regenerierungsreaktion (2):

$$RH_2 \rightleftharpoons R + 2\,e^- + 2\,H^+ \qquad (1)$$

$$\uparrow \quad \downarrow$$

$$+ 2\,H\,[Pd]\,. \qquad (2)$$

Reaktion (2) bewirkt eine Vergrößerung der polarographischen Oxydationsstufe (vgl. Abb. 1), deren Höhe i_k dadurch kinetisch begrenzt

wird. Entsprechendes gilt für die Stromstärke i_d des 1. Einzeltropfens die wir mittels eines Schleifenoscillographen registrierten[2], um mit der Theorie von J. KOUTECKÝ[5] genauer vergleichen zu können.

Abb. 2 zeigt den diffusionsbegrenzten Strom, der sich recht gut durch

$$i_d = K\, t^{\bar{\alpha}} \qquad (3)$$

darstellen läßt, sowie den nach Katalysatorzusatz entstehenden kinetischen Strom

$$i_k = i_d\, f(y_t) \text{ mit } y_t = k' t\,. \qquad (4)$$

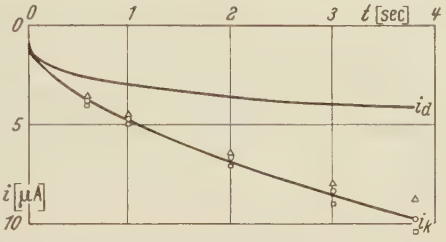


Abb. 2. Stromzeit-Kurven des Einzeltropfens. i_d von $1 \cdot 10^{-3}$ m Safranin X in Acetatpuffer p_H 4; 2,5% Äthanol; 25° C. i_k bei einer Konzentration von $1{,}34 \cdot 10^{-3}$ m Palladiumsol und Wasserstoffsättigung. Dazu die nach der Gleichung von K.-H. HENKE u. W. HANS[3] angenäherten k'-Werte: △ 1 s^{-1}, ○ 1,12 s^{-1}, □ 1,3 s^{-1}

Es bedeuten: K Konstante; t Zeit in Sekunden nach Tropfenbeginn; $\bar{\alpha}$ mittlerer Exponent $\sim 0{,}19$; $f(y_t)$ eine von KOUTECKÝ tabellierte Funktion, worin k' die pseudomonomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) darstellt.

Zur Prüfung von Gl. (4) wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k' von der Palladiumsolkonzentration mit Phenosafranin als R-Partner nach Gl. (1) u. (2) polarographisch (vgl. Abb. 1) und mittels i-t-Kurven (vgl. Abb. 2) gemessen.

Nach Abb. 3, welche eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden zeigt, ist der Anwendungsbereich dieses Katalysators für die vorausgesetzten pseudomonomolekulare Bedingungen erst $> 10^{-3}$ m gewährleistet. Für die weiteren vergleichenden Untersuchungen der Abhängigkeiten von p_H-Wert, Temperatur und Konstitution wurde daher nur im linearen Bereich der Kurve (Abb. 3) gemessen. Zur Auswertung der i-t-Kurven sind zu beachten

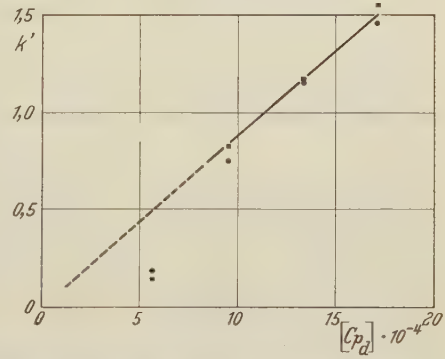


Abb. 3. Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeitskonstante k' von der Palladiumsolkonzentration (Safranin X $1 \cdot 10^{-3}$ m, Acetatpuffer p_H 4, 2,5% Äthanol, 25° C). • Polarographisch ermittelte k'-Werte (entsprechend Abb. 1). ▪ Aus Stromzeitkurven errechnete k'-Werte (entsprechend Abb. 2)

1. Geringe Abweichungen von Gl. (1) bei Farbstoffen, welche teilweise als Dimere gelöst werden.

2. Abweichungen von Gl. (4) bei sehr rascher Reduktion (Halbwertszeiten $< 0{,}1$ sec) infolge Erschöpfung des Katalysators gegen Ende der Tropfdauer.

Als Beispiel der Reaktionsgeschwindigkeitsabhängigkeit vom Halbstufenpotential[1] nach

$$\log k_j' - \log k_i' = B\,(\pi_{1/2j} - \pi_{1/2i}) \tag{5}$$

sei auf Abb. 4 hingewiesen.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen ordnen sich danach „dynamisch homologe" Depolarisatoren in einer Geraden, deren Neigung von $B \approx 3\ V^{-1}$ für die mikroheterogene Katalyse bisher stets beträchtlich kleiner als bei der homogenen Reduktion ($B \approx 17\ V^{-1}$) gefunden wurde[1]. Gl. (5) kann damit auch zur Abschätzung von Substituenteneffekten bei Substanzklassen herangezogen werden, wo die Hammett-Gleichung nicht mehr anwendbar ist. Die geschilderte polarographische Messung und Auswertung des kinetischen Stromes zur Ermittlung der katalytischen Hydrierungsgeschwindigkeit wird bezüglich Einfachheit und Erfassung schneller Reaktionen von keiner anderen Methode erreicht.

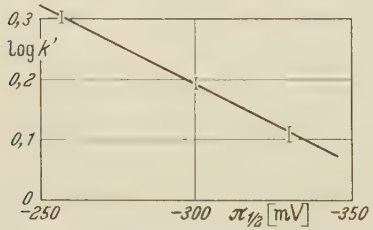


Abb. 4. Abhängigkeit $\log k'$ vom Halbstufenpotential ($B = 2{,}5\ V^{-1}$) bei Azocarmin ($\pi^1/_2 = -0{,}257$ V gegen NCE), Safranin X ($\pi^1/_2 = -0{,}3$ V), Phenosafranin ($\pi^1/_2 = -0{,}33$ V). Bedingungen: $1 \cdot 10^{-3}$ m Farbstoffkonz.; $2 \cdot 10^{-3}$ m Palladiumsol; Acetatpuffer p_H 4; 2,5% Äthanol; 25° C

Eine ausführlichere Darstellung der Ergebnisse und eine Deutung des Mechanismus soll an anderer Stelle erfolgen.

Literatur

[1] Berg, H.: Chem. Techn. **8**, 5 (1956). — [2] Berg, H., u. H. Kapulla: Naturwissenschaften **44**, 395 (1957). — [3] Henke, K.-H., u. W. Hans: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 676 (1955). — [4] Hückel, W.: Katalyse mit kolloiden Metallen Leipzig (1927). — [5] Koutecký, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 311 (1953). — [6] Wiesner, K.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **49**, 164 (1943).

Dr. H. Berg, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, Beuthenbergstr. 11

Untersuchungen über polarographische Maxima[1]. R. Doppelfeld[2] behandelt am Beispiel des Maximums, das bei der Hg^{2+}_2-Abscheidung auftritt, die Strömungen an der Elektrodenoberfläche und die Stromstärken in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen. Neben der Variation der Konzentrationen des Depolarisators und des Leitsalzes wird auch der Einfluß des Widerstandes des Stromkreises und des Abtropfvorganges untersucht. Der Vorgang des Abtropfens wird photographisch und oscillographisch mit starker Zeitdehnung verfolgt, um über dieses für die Entwicklung der Strömungen wichtige Anfangsstadium Auskunft zu gewinnen.

Es erweist sich, daß die Grenzflächenspannungstheorie der Maxima die Beobachtungen zu deuten vermag, und daß insbesondere die von FRUMKIN und LEWITSCH entwickelte Theorie der Strömungen an Quecksilberelektroden weitgehend bestätigt werden kann. Es ergeben sich einige zusätzliche Gesichtspunkte, z. B., daß eine Turbulenz der Strömung im Quecksilbertropfen bei starken Strömungen mitberücksichtigt werden muß.

[1] Ausführliche Wiedergabe: Vortrag von M. v. STACKELBERG beim 2nd International Polarographic Congress in Cambridge, August 1959. – [2] Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn.

Untersuchungen über die katalytische Welle des Chinonderivates Bayer E 39[1]. Auf Grund der Äthylenimingruppen entsteht nach einer Reduktionsstufe eine katalytische Welle, die bei p_H 10 verschwindet. H. WAGNER[2] schildert die Abhängigkeit vom Lösungsmittel und besonderen Zusätzen. Besonders bemerkenswert ist die sehr positive Lage bei $E = -1$ V gegen NCE.

[1] Vgl. Z. Krebsforsch. **62**, 495 (1958); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik, Chem. i. Druck (1959). J. Elektroanalytical Chem. **1**, 61 (1959). — [2] Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut f. Mikrobiologie u. experimentelle Therapie. Jena.

Über Untersuchungen zur Katalyse der Wasserstoffabscheidung durch organische Stickstoffbasen an der Quecksilberkathode, die im Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn durchgeführt worden sind, berichtet H. W. NÜRNBERG[1]. Eine Reihe organischer Stickstoffbasen katalysiert die Wasserstoffabscheidung an der Quecksilberelektrode. Der Effekt entspricht der Vorverlagerung der polarographischen Wasserstoffstufe zu positiveren Potentialen, wobei das Ausmaß dieser Vorverlagerung von der Natur des Katalysators und der Zusammensetzung der untersuchten Lösung abhängt. Eingehende Untersuchungen der Abhängigkeit der katalytischen Grenzströme sowie des Tangentenpotentials der katalytischen Stufen von den verschiedenen sie beeinflussenden Größen: Säurekonzentration, p_H, Katalysatormenge, Tropfzeit, Temperatur in einer Anzahl representativer Fälle (α, α'-Dipyridyl, Pyridin, Chinin, Brucin, 8-Hydroxychinolin, Diäthylanilin in Acetat-, Phosphat- und Britton-Robison-Puffer sowie in salzsaurer Lösung) erlauben die Formulierung des wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus der Katalyse. Für diese Messungen wurden nur solche Katalysatoren ausgewählt, die einen echten, nicht von Strömungen beeinflußten Grenzstrom gewährleisteten. Von der der Lösung zugesetzten Katalysatormenge erweist sich immer nur der an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Anteil als katalytisch wirksam. Für die Katalyse ergibt sich die folgende Kette von Teilreaktionen. H_3O^+-Ionen bzw. Säuremolekeln — die durch Dissoziation in einer Reaktionsschicht vor der Elektrode Protonen liefern — diffundieren zur Elektrode. Die dort adsorbierten Katalysatormolekeln RN bilden in einer vorgelagerten Reaktion mit den so nachgelieferten H_3O^+-Ionen ammoniumanaloge Kationen RNH^+, die infolge ihres günstigeren Abscheidungspotentials in positiveren Spannungsbereichen entladen werden als die am Quecksilber eine hohe negative Überspannung erfordernden H_3O^+-Ionen. Dabei wird Wasserstoff frei und gleichzeitig die Katalysatormolekel RN zurückgebildet. Der wahre Depolarisator ist also bei den katalytischen „Wasserstoffstufen" nicht das H_3O^+-Ion, sondern das immer wieder entstehende RNH^+-Ion. Auf Grund dieser Vorstellungen konnten

allgemeine Gleichungen für die katalytischen Grenzströme und die p_H-Abhängigkeit des Tangentenpotentials abgeleitet werden, die eine quantitative Behandlung derartiger polarographischer Stufen gestatten.

[1] Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn. — [2] Eine ausführliche Darlegung der Ergebnisse dieser Arbeit erfolgt bei: M. v. Stackelberg und H. W. Nürnberg; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (1959) i. Vorbereitung unter „Untersuchungen zur Katalyse der Wasserstoffabscheidung an Quecksilberelektroden durch organische Stoffe. Teil III" und Vortrag von H. W. Nürnberg beim 2nd International Congress of Polarography in Cambridge (August 1959).

Über die polarographische Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit undissoziierter Säuren aus Säureanion und damit direkt reagierenden Protonendonatoren haben M. Becker und H. Strehlow[1] Untersuchungen angestellt. Bei der Bestimmung der Rekombinationsgeschwindigkeit von α-Oxocarbonsäuren aus polarographischen Grenzströmen nach Brdička und Wiesner findet in Phosphatpuffern eine direkte Reaktion der Säureanionen mit den Puffersubstanzen, etwa nach $R \cdot CO \cdot COO^- + H_2PO_4^- \rightarrow R \cdot CO \cdot COOH + HPO_4^-$, nicht in merklichem Umfang statt, wie insbesondere Hanuš gezeigt hat. In einer Pufferlösung aus Imidazol (Im) und Imidazoliumchlorid tritt bei p_H-Werten, bei denen in Phosphatpuffern zwei Stufen erscheinen, nur eine Stufe auf: da neben der eigentlichen Rekombination $R \cdot CO \cdot COO^- + H_3O^+ \xrightarrow{k_1} R \cdot CO \cdot COOH + H_2O$ die Reaktion $R \cdot CO \cdot COO^- + ImH^+ \xrightarrow{k_2} R \cdot CO \cdot COOH + Im$ (1) abläuft, erreicht der kinetische Strom die Höhe des Diffusionsgrenzstromes. Um dennoch die Geschwindigkeit der Reaktion (1) messen zu können, behält man den Phosphatpuffer bei und setzt diesem kleine Mengen Imidazol und Imidazoliumchlorid zu, wodurch eine Erhöhung des kinetischen Stromes eintritt, aus welcher sich k_2 errechnen läßt. Man findet k_2 zu etwa $2 \cdot 10^6$ l $\cdot$ mol^{-1} sec^{-1}. Hierbei ist bereits ein bisher nicht beachteter Effekt[2] berücksichtigt, demzufolge manche polarographisch bestimmte Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten auch nicht größenordnungsmäßig richtig sind.

[1] Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen. — [2] Becker, M., u. H. Strehlow: erscheint demnächst in Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.

Untersuchungen am polarographischen Einzeltropfen zur Aufklärung von Elektrodenmechanismen haben L. Holleck und B. Kastening[1] durchgeführt. Neben den verschiedenen Wechselstrommethoden ist in der Polarographie die Ermittlung des zeitlichen Stromverlaufs am einzelnen Tropfen ein wertvolles Mittel, tiefere Einblicke in Mechanismen und Kinetik der Elektrodenprozesse zu erlangen. Rasche Reaktionen in Lösung, die Kinetik der Durchtrittsreaktionen und adsorptionskinetische Vorgänge können zur Diffusion in Konkurrenz treten und die Stromstärke bestimmen, so daß der Verlauf der Stromstärke von dem rein diffusionsbedingten Zusammenhang $i \sim t^{1/6}$ (bzw. der korrigierten Beziehung) erheblich und in charakteristischer Weise abweicht. Im Zusammenhang mit der theoretischen Berechnung des Stromverlaufs in solchen Fällen, die von Brdička und Wiesner[2] begonnen und besonders von Koutecký[3] vertieft wurde, lassen sich — wie zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben — detaillierte Angaben über Art und Geschwindigkeit solcher am Elektrodengeschehen beteiligten Vorgänge gewinnen.

Die Meßtechnik (schnellstschwingende Galvanometer oder Kathodenstrahloscillographen werden verwendet) ist dabei im allgemeinen bedeutend einfacher als bei den Wechselstromverfahren.

Die Verfasser[4,5] haben die elektrodenkinetischen Vorgänge bei der Reduktion aromatischer Carbonyl- und Nitroverbindungen untersucht. Dabei wurden neben der Konkurrenz von Durchtrittsreaktionen und strombestimmenden Lösungsreaktionen (zwischengeschaltete Protonenanlagerung) durch Inhibitoren (Campher) gehemmte Durchtrittsreaktionen und eine adsorptionskinetisch bedingte Verzögerung der Inhibitorwirkung ermittelt. Die theoretischen Berechnungen für diese Fälle wurden entwickelt und aus den Befunden Reduktionsschemata abgeleitet.

[1] Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg. — [2] Vgl. R. Brdička, Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, Suppl. II, 41 (1954). — [3] Z.B. J. Koutecký, Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 311, 597 (1953). — [4] B. Kastening u. L. Holleck: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 166 (1959). — [5] Holleck, L., u. B. Kastening: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 177 (1959).

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen
(Direktor: Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. K. Scharrer)

Die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure

Von
K. O. Räker

Zur Bestimmung der Ascorbinsäure im biologischen Material dienen in der Hauptsache chemische, polarographische und biologische Methoden.

Als Testobjekt der biologischen Methoden dienen Meerschweinchen, bei denen sich rasch Vitamin C-Mangelerscheinungen erzeugen und biologisch nachweisen lassen. Die Genauigkeit dieser Methoden ist beschränkt, da nicht immer eine quantitative Aussage über den Ascorbinsäuregehalt der zu untersuchenden Substanz gemacht werden kann.

Die chemischen Methoden beruhen fast alle auf dem Reduktionsvermögen der Ascorbinsäure. So läßt sich die Ascorbinsäure in reinen Lösungen ohne weiteres durch Titration mit einem Oxydationsmittel durchführen. Zur Bestimmung in biologischem Material hat sich die Titration mit der von Tilmanns 1927 eingeführten Dichlorphenolindophenolmethode durchgesetzt. Titriert wird im sauren Medium, da hier die Ascorbinsäure ihre größte Stabilität aufweist. Die Fehlerquellen dieser Methode liegen:

1. In der Instabilität des Dichlorphenolindophenols und der Schwierigkeit, den Titrationsendpunkt zu erkennen.

2. In der Eigenfärbung pflanzlicher Extrakte, die häufig eine genaue Titrationsendpunktbestimmung unmöglich macht.

3. In dem Vorhandensein reduzierender Stoffe, von denen die Ascorbinsäure stets begleitet wird; eine mögliche Abtrennung dieser Substanzen ist relativ umständlich.

Neben den Titrationsmethoden sind noch die colorimetrischen Methoden zu erwähnen, die jedoch bei der Ascorbinsäurebestimmung im biologischen Material keine größere Bedeutung erlangt haben.

Gegenüber den erwähnten Methoden zeigt die polarographische Ascorbinsäurebestimmung eine größere Spezifität. Den ersten Hinweis auf die Möglichkeit der polarographischen Ascorbinsäurebestimmung gaben Kodiček und Wenig, die die Ascorbinsäure in einem Phosphatpuffer von p_H 7 polarographisch bestimmten. Vergleichende Untersuchungen ergaben in der Folgezeit die Überlegenheit der polarographischen Bestimmungsmethoden.

Eigene Institutsversuche befaßten sich mit der Untersuchung verschiedener Puffersysteme. Dabei ergab sich eine starke Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H-Wert der Lösung. Außerdem wechselt die Stufenform stark. Mit steigender Acidität der Lösung verschiebt sich das Halbstufenpotential zu positiveren Werten. Die Auswertung der Kurven wird schwieriger, da sich der Grundstrom nicht mehr richtig ausbilden kann, die Kurve geht flach in den Endstrom über. Die günstigste Stufenform wurde mit einem Phosphatpuffer von p_H 6,2 erhalten. Der Anwendung dieses Puffers stand jedoch im Wege, daß die Ascorbinsäure erst ab p_H 5,3 ihre größte Lösungsstabilität erreicht. Daraufhin wurden Biphthalat-, Citrat- und Acetatpuffer im Bereich von p_H 4—5,5 überprüft, die besten Ergebnisse brachte ein Acetatpuffer von p_H 5,33 und ein Citratpuffer von p_H 4,55. Die Kapazität der Puffer war dabei so hoch gewählt, daß sich bei Zugabe zur metaphosphorsauren bzw. oxalsauren (2%ig) Analysenlösung im Verhältnis 2:1 keine merkliche p_H-Verschiebung ergab. Auf Grund des steileren Grundstromes wurde schließlich der Acetatpuffer p_H 5,33 für die weiteren analytischen Untersuchungen herangezogen (vgl. auch [1,2]).

Voraussetzung einer genauen Ascorbinsäurebestimmung ist eine sorgfältige Zerkleinerung der Probe. Wir führten Extraktion und Zerkleinerung gleichzeitig durch (Ultra-Turrax der Fa. Janke und Kunkel). Dieses Verfahren bietet den Vorteil, größere Substanzmengen anwenden zu können und damit einen genaueren Durchschnittswert zu erhalten, als bei der Zerkleinerung im Mörser möglich ist.

Von den bei der Analyse pflanzlichen Materials in Frage kommenden Störsubstanzen wurden untersucht: Mangan, Zinn, Eisen, Thiosulfat, reduzierende Zucker, Cystein, Glutathion, Dihydroxymaleinsäure und Gerbstoffe. Eine störende Wirkung dieser Stoffe ist bei der polarographischen Ascorbinsäurebestimmung im Pflanzenmaterial nicht vorhanden. Sie stören lediglich in Konzentrationen, wie sie in der Pflanze nicht vorliegen.

Analysenvorschriften

Reagentien

1. 2%ige Oxalsäure; 2. 2%ige Metaphosphorsäure; 3. 2 m Natriumacetatlösung; 4. 2 m Essigsäure; 5. Acetatpuffer p_H 5,33 (2 m Essigsäure : 2 m Natriumacetat = 1 : 5); 6. Acetatpuffer p_H 4,34 (2 m Essigsäure : 2 m Natriumacetat = 2 : 1); 7. 1%ige Gelatinelösung; 8. Stickstoff (doppelt gereinigt. Ges. f. Lindes Eismaschinen); 9. Schwefelwasserstoff; 10. Kohlensäure; 11. Quecksilber für polarographische Zwecke (Merck); 12. Ascorbinsäure-Standardlösung (1 g Ascorbinsäure p.a. Merck in 1000 ml 2%iger Oxalsäurelösung).

Apparatives

Analysengerät. Radiometer PO_3.
Spannung. — 0,1 bis + 0,25 V.
Halbstufenpotential. + 0,035 bis + 0,185 (je nach p_H-Wert der Lösung).

Kondensatorstrom. Muß kompensiert werden, um einen geraden Grundstrom zu erhalten.

Tropfzeit. 1 Tropfen in 3,51 sec (2,35 mg Hg/sec).

Temperatur. 20 ± 0,5° C.

Empfindlichkeit. $^1/_{20}$ bzw. $^1/_{30}$ der vollen Gerätempfindlichkeit.

Eichkurven. 5—100 μg Ascorbinsäure/ml Analysenlösung (ohne Pufferzusatz).

Puffer. 2—3 ml auf 1 ml Extraktlösung (Endkonzentration Ascorbinsäure 1,6—33,3 μg/ml bzw. 2,5—50 μg/ml).

Fehler. Über 10 μg Ascorbinsäure/ml ± 2%, darunter ± 8%.

Arbeitsweise

Die frische Pflanzensubstanz wird mit einem Stahlmesser grob zerkleinert und gut durchgemischt. Hiervon werden zwei Proben zwischen 10 und 80 g (je nach zu erwartendem Ascorbinsäuregehalt) in einen trockenen 300 ml Erlenmeyer-Kolben eingewogen und mit einem bekannten Volumen 2%iger Oxalsäure (100—250 ml) versetzt. Die Substanz wird durch 2—3minutiges Bearbeiten mit dem „Ultra Turrax" bis zur völligen Strukturlosigkeit zerkleinert. Der Dispergierkopf des Gerätes wird mit 10 ml des Extraktionsmittels abgespült. Der Kolben wird verschlossen und zur vollständigen Extraktion der AS unter öfterem Umschütteln $^1/_2$ Std stehen lassen. Darauf wird durch zwei ineinandergelegte Blaubandfilter filtriert, wodurch klare Filtrate erhalten werden.

1 ml des Filtrates wird in einem Polarographiegefäß mit 3 oder 2 ml Acetatpuffer von p_H 5,33 versetzt. Nach dem Einleiten von Stickstoff wird bei anodisch polarisierter Tropfelektrode von — 0,1 bis + 0,25 V polarographiert. Die Aufnahme der Polarogramme kann bei $^1/_{20}$ oder $^1/_{30}$ der höchsten Empfindlichkeit des Gerätes durchgeführt werden. Es werden jeweils zwei Kurven aufgenommen.

Zur Bestimmung des Gesamtvitamin C werden 2 ml des Extraktes in ein graduiertes 10 ml-Reagensglas pipettiert und mit 1 ml Acetatpuffer p_H 4,34 auf p_H 3,65 abgepuffert. Nach 10minutigem langsamen Einleiten von Schwefelwasserstoff wird das Reagensglas verschlossen und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Darauf wird solange Kohlendioxyd durchgeleitet, bis der austretende Gasstrom Bleiacetatpapier nicht mehr färbt (20—40 min). Nach völliger Entfernung des Schwefelwasserstoffes wird die Lösung durch Zusatz von 5 bzw. 3 ml Acetatpuffer p_H 5,33 auf die endgültige Elektrolytkonzentration gebracht. Das Reagensglas wird gut umgeschüttelt, ein aliquoter Teil des Elektrolyten wird in ein Polarographiegefäß überführt und wie oben angegeben die Kurve aufgenommen.

Literatur

[1] Scharrer, K., u. W. Werner: Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde **77**, 111 (1957); vgl. diese Z. **162**, 79 (1958). — [2] Werner, W.: Diss. Gießen 1957.

Dr. K. O. Räker, Agrikulturchem. Institut d. Universität, Gießen

Laboratoire d'Analyses Médicales, Bruxelles, Belgique

Index Glycoprotéinique ou Rapport de la Polaroactivité des Séromucoïdes et des Alpha Globulines

Par

E. Balle-Helaers

Avec 2 Figures dans le Texte

Situation du Probleme

Sous le nom d'Index Protéinique, Müller et Davis[6] ont proposé l'évaluation quantitative du test de Brdička en établissant le rapport de la polaroactivité du filtrat sulfosalicylique et de celle du serum initial, aprés effet alcalin. La présente communication a pour objet de décrire les conditions expérimentales qui nous permettent d'établir un Index polarographique «glycoprotéinique» ou rapport de la polaroactivité des séromucoïdes à celle des alpha globulines, lesquelles sont, comme on le sait, les porteuses principales des séromucoïdes. Les alpha 1 et les alpha 2 globulines sont fréquemment augmentées dans divers états pathologiques, dans des troubles métaboliques, dans des états inflammatoires et dans le cancer. Les séromucoïdes sont également augmentés dans ces diverses affections. Leur augmentation n'est pourtant pas, à notre opinion, proportionelle aux phénomènes pathologiques.

L'examen comparatif de la chromopexie des fractions d'électrophorèse et de la teneure en oses révélée par le réaction de Schiff (glucidogramme) montre qu'il n'y a pas toujours parallèlisme entre l'augmentation en oses et celle des fractions porteuses.

Puisque nous pratiquons régulièrement d'une part le test complet de Brdička[2,3,5] et d'autre part le titrage polarographique des fractions d'électrophorèse du serum, nous avons recherché des conditions expérimentales pratiques nous permettant de comparer la polaroactivité des séromucoïdes et celle des alpha globulines. Pour ce faire, il nous fallait établir les conditions permettant d'étudier, *dans un même substrat chimique*, la polaroactivité maximale des séromucoïdes et celle des fractions d'électrophorèse.

Materiel et Methode

Nous avons décrit les conditions expérimentales qui nous permettent le titrage polarographique des fractions d'électrophorèse du serum[4]. Rappelons que nous étudions la polaroactivité des fractions d'électrophorèse de 10 μl de serum après polaroactivation optimale, si non maximale, par dénaturation alcaline avec 1 ml de KOH N/10 pendant

30 minutes, suivie d'élution avec 4 ml de support cobaltique gélatiné stabilisé polarographiquement contrôlé, tel que nous l'avons décrit dans nos mémoires antérieurs[2,3,5],

Nos expériences personnelles[1] avec le test de Brdička[4] nous font conclure que l'augmentation de la hauteur de la vague des séromucoïdes pathologiques sous l'influence de la dénaturation alcaline témoigne de la polaroactivation des séromucoïdes eux-mêmes, et partant d'une labilité

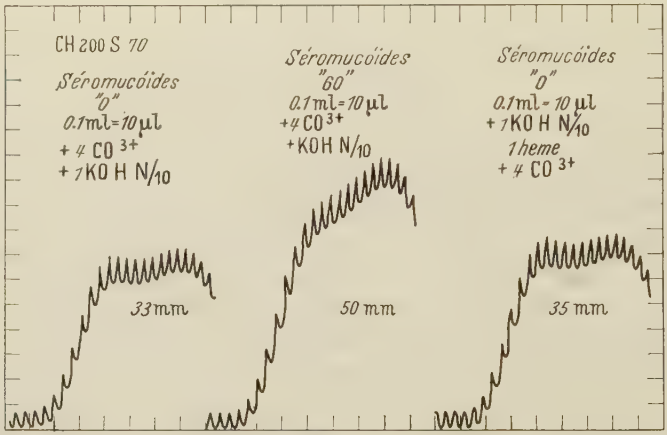


Fig. 1. Les séromucoïdes «0» et «60» (de 10 µl) en substrat chimique id. E.P. Justification de l'utilisation du Filtrat «60»: La dénatruation alcoline a un effet pratiquement seul sur le filtrat «0»

pathologique de ces séromucoïdes. En effet, dans nos conditions expérimentales, la dénaturation n'augmente pas la polaroactivité des seromucoïdes normaux, ce qui témoigne à notre opinion, de la résistance normale de ces séromucoïdes normaux. Cependant, il est bien connu que le filtrat sulfosalicylique des séromucoïdes pathologiques n'est pas sensible, ou est peu sensible, à la dénaturation (Fig. 1). Le rôle de l'acide sulfosalicylique dans ce blocage, dans cette « résistance » des séromucoïdes pathologique doit encore faire l'objet d'études. En tout état de cause, puisque nous étudions quantitativement la polaroactivité des fractions aprés dénaturation polaroactivante, il nous parait justifie d'examiner les séromucoïdes polaroactivés *avant* déprotéinisation. Pour étudier comparativement la polaroactivité des fractions alpha globulines et celle des séromucoïdes, nous avons étudié le filtrat sulfosalicylique du serum, préalablement dénaturé par effet alcalin. Nous avons employé notre filtrat «60» du test standardisé de Brdička[3,5] comme suit:

Pour la *dénaturation alcaline et la déprotéinisation*, on place 0,5 ml de serum dans un tube à centrifuger, on ajoute 1,5 ml de KOH N/10. Après 60 minutes, on ajoute 3 ml d'acide sulfosalicylique à 20% goutte à goutte, en agitant soigneusement et centrifuge. L'extrait surnageant contient les séromucoïdes du serum initial dilué

au 1/10. *Pour l'analyse polarographique*, réglage de l'appareil est comme pour les globulines des fractions d'électrophorese[2]. 0,1 ml d'extrait sulfosalicylique (= 10 μl de serum initial), 1 ml KOH N/10 et 4 ml de support sont appliqués. L'identité des conditions d'expérience étant ainsi obtenue, l'index glycoprotéinique est calculé en établissant le rapport

$$\frac{\text{hauteur de la vague des séromucoïdes}}{\text{somme des hauteurs des vagues des alpha 1 et alpha 2}}$$

index qui vise à devenir indépendant des conditions polarographiques et de leur difficile réglage.

Résultats

La Fig. 2 montre des exemples de polarogrammes obtenus dans les conditions expérimentales choisies. Nos premiers résultats montrent la stabilité de l'index glycoprotéinique dans les serums normaux qui est de l'ordre de 0,25 à 0,35. Des index plus élevés se rencontrent dans les affections notoirment inflammatoires et cancéreuses. Un index diminué peut être observé dans la cirrhose hépatique.

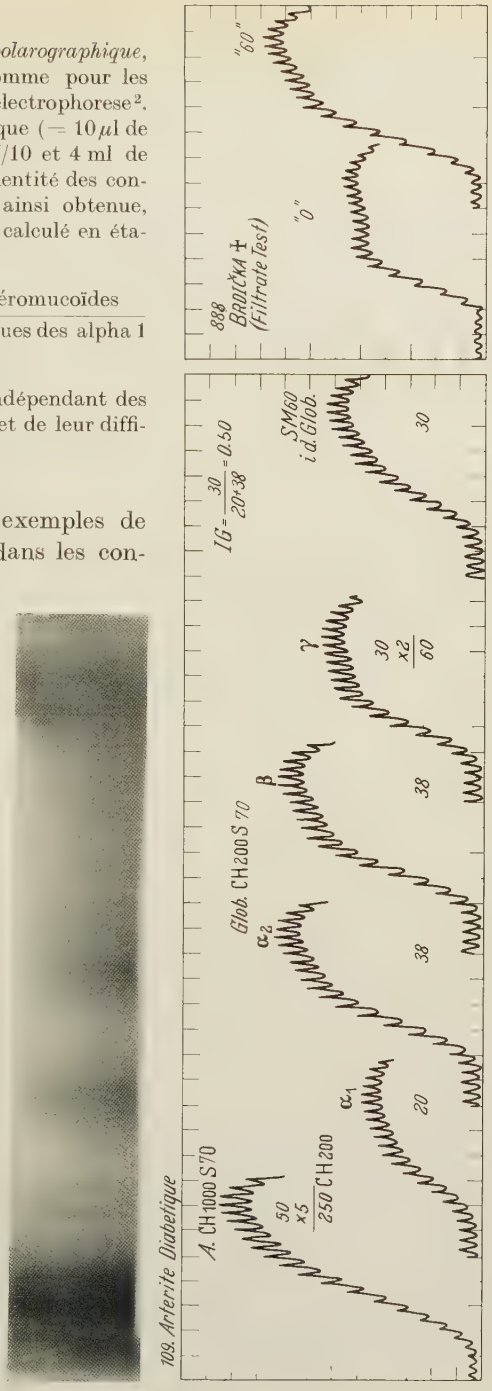


Fig. 2. Arterite diabétique. Index glycoprotéinique $\frac{30}{58}$ = 0.5. P.T. 65 g-‰; A 40; α_1 3,2; α_2 6,1; β 6,1; γ 9,6

Resumé

L'auteur décrit les conditions expérimentales qui permettent d'étudier comparativement la polaroactivité des séromucoïdes et des alpha globulins après dénaturation préparative. L'auteur propose un index glycoprotéinique

similaire à l'index protéinique de Müller en établissant le rapport de polaroactivité:

$$\frac{\text{Séromucoïdes}}{\text{alpha 1 + alpha 2}}$$

Ce rapport est de 0,25 à 0,35 avec des serums normaux.

Les premiers résultats montrent la stabilité de l'index proposé qui oscille de 0,25 à 0,35 dans les serums normaux et dans de nombreux serums pathologiques, que les alpha globulines soient normales, diminuées ou augmentées. Cependant, dans certains états pathologique, cet index s'affaisse ou s'élève fortement.

Ces résultats biologiques seront exposés ailleurs.

Bibliographie

[1] Balle-Helaers, E.: Ann. Biol. Clin. **3**—**4**, 257 (1956). — [2] Balle-Helaers, E.: Arch. B. Méd. Soc. 8, 401 (1956). — [3] Balle-Helaers, E.: Brux. Méd. **36**, 349, 402 (1956). — [4] Balle-Helaers, E.: Clin. chim. Acta **3**, 51 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **164**, 286 (1958). — [5] Balle-Helaers, E., et De Paduwag: Brux. Méd. **34**, 2571 (1954). — [6] Müller, O. H., et Davis J. S.: Arch. Biochemistry **15**, 39 (1947); J. biol. Chemistry **159**, 667 (1945).

Dr. E. Balle-Helaers, Laboratoire d'analyses médicales, 38. Rue aux Laines, Bruxelles (Belgique)

Aus der Universitäts-Augenklinik
und dem Institut für experimentelle Ophthalmologie, Bonn
(Direktor: Professor Dr. J. K. Müller)

Die Beeinflussung des Sauerstoffverbrauches der Augenlinse durch chemische und physikalische Einwirkungen

Von
O. Hockwin

Die polarographische Sauerstoffbestimmung ermöglicht die Messung der O_2-Aufnahme von Augenlinsen[2]. Durch Zusatz verschiedener Ferment-Inhibitoren läßt sich zeigen, daß die O_2-Aufnahme von Linsen enzymatisch[3,5,6,8] bedingt ist. Sie ist außerdem vom Lebensalter der Veruchstiere und vom O_2-Partialdruck der Nährlösung[7] abhängig. Chemische[10,11] und physikalische Einflüsse[4] können die Sauerstoffaufnahme von Linsen verändern.

Bei dem Versuch, die Linsenatmung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen zu messen, kam es zu einer starken Abnahme des O_2-Gehaltes der

verwendeten Nährlösungen durch die ionisierenden Strahlen[1]. Diese Abnahme des Sauerstoffgehaltes zeigte eine Abhängigkeit von der Dosis und der unmittelbaren Einstrahlung. Die möglichen Reaktionen werden untersucht.

Literatur

[1] Bergeder, H. D., u. O. Hockwin: Naturwissenschaften **44**, 491 (1957); Leybold Polarogr. Ber. **5**, 77 (1957). — [2] Hans, W., O. Hockwin u. O. Kleifeld: Graefes Arch. Ophthalm. **157**, 72 (1955). — [3] Hockwin, O.: Diss. Bonn 1956. — [4] Hockwin, O., u. H. D. Bergeder: Graefes Arch. Ophthalm. **160**, 1 (1958). — [5] Hockwin, O., O. Kleifeld u. P. Arens: Graefes Arch. Ophthalm. **158**, 47 (1956). — [6] Kleifeld, O., u. O. Hockwin: Graefes Arch. Ophthalm. **158**, 54 (1956). — [7] Kleifeld, O., u. O. Hockwin: Graefes Arch. Ophthalm. **161**, 248 (1959) — [8] Kleifeld, O., O. Hockwin u. Ayberk: Graefes Arch. Ophthalm. **158**, 39 (1956). — [9] Müller, H. K., U. Dardenne, O. Hockwin, O. Kleifeld u. G. Schafhausen: Internat. Kongr. f. Ophthalm., Brüssel 1958 (im Druck). — [10] Müller, H. K., O. Hockwin u. O. Kleifeld: Graefes Arch. Ophthalm. (in Vorbereitung). — [11] Müller, H. K., O. Kleifeld, O. Hockwin u. U. Dardenne: Ber. dtsch. Ophthalm. Ges. **60**, 115 (1956).

Dr. O. Hockwin, Universitätsaugenklinik, Bonn, Venusberg

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und der Augenklinik der Universität Bonn

Sauerstoffbestimmung im Kammerwasser des Auges

Von

H. G. Neumann

Methodik

Die geringen Kammerwassermengen (0,1—0,2 ml), die man bei einer Punktion erhält, machen die Anwendung einer besonderen Mikrozelle erforderlich.

Der Meßraum dieser Zelle wird durch ein Röhrchen von 4—5 mm ∅ gebildet. Nach oben wird dieser Meßraum durch die eingeschliffene Quecksilbertropfcapillare begrenzt, nach unten erfolgt die Begrenzung durch Quecksilber, das mit einem Niveaugefäß in beliebige Höhe eingestellt werden kann. Die Gegenelektrode (1 n KE) ist seitlich über eine Schliffverbindung an den Meßraum angeschlossen, so daß das Tondiaphragma der Gegenelektrode einen Teil der Seitenwand des Meßraumes bildet. Seitlich unterhalb der Capillare ist der Einfülltrichter angesetzt, über den das punktierte Kammerwasser in den Meßraum eingefüllt wird.

Vor dem Einfüllen des punktierten Kammerwassers wird das Quecksilberniveaugefäß so hoch gehoben, daß ein Tropfen Quecksilber im Ansatz des Einfülltrichters erscheint. Damit wird die Zelle luftfrei gemacht. Das Kammerwasser wird durch Punktion mit einer V2A-Kanüle Nr. 18 gewonnen, die auf eine Glaspipette mit 0,2 ml Fassungsvermögen aufgesteckt ist. Die Pipette wird nach Abnahme der Kanüle in den Einfülltrichter der Zelle eingesetzt, so daß ein Tropfen Quecksilber beiseite gedrückt wird. Durch Senken des Quecksilberniveaugefäßes wird das

Kammerwasser in die Zelle eingezogen und nach Abnehmen der Pipette fällt der Quecksilbertropfen in den Einfüllkanal und verschließt den Meßraum luftdicht. Durch dieses Verfahren wird ein Verlust oder eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes vermieden.

Ergebnisse

Bei der geringen O_2-Menge fällt der Verbrauch an der Tropfelektrode bereits ins Gewicht. Daher muß auf die Aufnahme des ganzen Polarogramms verzichtet werden. Man mißt die Stromstärke kurzzeitig bei 0,6 Volt (gegen n KE). Wiederholt man die Messung nach einigen Minuten, so zeigt sich ein Sauerstoffschwund in der Meßzelle. Bei 37° C verschwindet innerhalb von 10—20 min fast der gesamte Sauerstoff.

Durch Untersuchungen an Kammerwasser und Testlösungen mit bekanntem Sauerstoffgehalt in Gegenwart von Substanzen, die auch im Kammerwasser vorhanden sind, konnte die Ursache des Sauerstoffschwundes geklärt werden.

Danach sind bei 37° C etwa 10% des Sauerstoffschwundes auf einen Sauerstoffverbrauch durch Kalomelbildung zurückzuführen.

Weitere 10% des Sauerstoffschwundes lassen sich auf eine schwermetallkatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure zurückführen, die in einer Konzentration von etwa 15 mg-% im Kammerwasser vorhanden ist. Die restlichen 80% des Sauerstoffschwundes können als fermentkatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure gedeutet werden.

Für diese Reaktion kann folgendes Schema angenommen werden:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{Cytochromoxydase} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ 2\ \text{Cytochrom}\ c_{ox} + \text{Ascorbinsäure} \rightarrow 2\ \text{Cytochrom}\ c_{red} + \text{Dehydro-} \\ \qquad\uparrow\!\!___

Versuchsperson oder des Versuchstieres. Bei der Untersuchung von Kammerwasser von Patienten mit pathologisch veränderten Linsen (Altersstar) zeigt sich eine Abnahme des Sauerstoffschwundes mit zunehmender Linsentrübung.

In der Diskussion der Ergebnisse wurde auf die möglichen Zusammenhänge zwischen Linsenatmung, Ascorbinsäureverbrauch der Linse und der pathologischen Veränderungen vom Gesichtspunkt des Linsenstoffwechsels Stellung genommen.

Dr. H. G. Neumann, Universitätsaugenklinik, Bonn, Venusberg

Institut für physikalische Chemie und Augenklinik der Universität Bonn

Bestimmung von DPN in Ionenaustauscherfraktionen

Von
S. Mann

Frisch entnommene Augenlinsen von Kälbern wurden nach Einfrieren in flüssiger Luft mit 0,6 n Überchlorsäure homogenisiert, das gefällte Eiweiß abzentrifugiert und der Extrakt gewonnen. Der Eiweißrückstand wurde mit 0,2 n Überchlorsäure nachhomogenisiert, zentrifugiert und die beiden Extrakte vereinigt. Die Entfernung des störenden Fällungsmittels erfolgte durch Neutralisation mit Kalilauge und Abzentrifugieren des in der Kälte gebildeten Kaliumperchlorats. Der so erhaltene säurelösliche Gewebsextrakt wurde an einer Anionenaustauschersäule vom Typ Dowex 2 X 10 in der Chloridform adsorbiert. Das mit steigenden Konzentrationen an Salzsäure gewonnene Eluat gelangte in Fraktionen zu je 4 ml in die Vorlagen eines Fraktionensammlers. Daraufhin wurden in jeder Fraktion die Extinktion bei 260 mμ gemessen und weiterhin unter Anreicherung mit Leitsalz polarographiert. Die polarographischen Grenzströme der Stufen gegen die Gläserzahl aufgetragen ergaben ein polarographisches Chromatogramm, das im Bereich der Fraktionen Nr. 22—26 dem Extinktionschromatogramm nahezu parallel verläuft. Die in diesem Gebiet beim Halbstufenpotential von — 0,98 V erscheinende DPN-Stufe ergab nach quantitativer Auswertung für die Augenlinsen einen Wert von 13,2 mg-%, der mit dem enzymatisch bestimmten von 12,8 mg-% befriedigend übereinstimmt.

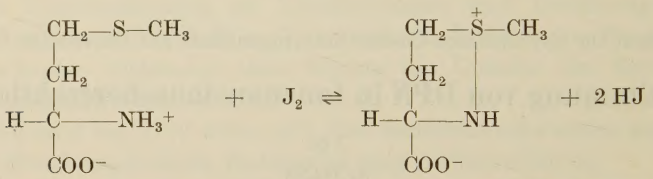
Dipl.-Chem. S. Mann, Hygienisches Institut der Universität Bonn

Institut für physikalische Chemie und Augenklinik der Universität Bonn

Polarographie einer Sulfoniumverbindung

Von
S. Mann

Nach Lavine wird Methionin bei der Jodtitration in neutralem Milieu zu Dehydro-Methionin oxydiert, das kationischen Schwefel enthält:



Methionin selbst ist polarographisch indifferent, Dehydro-Methionin zeigt beim p_H von 7,0 in 1 m Sörensenpuffer ein Halbstufenpotential von $-1{,}18$ Volt. Nach coulometrischen Untersuchungen konnte die Elektronenzahl von 2 je Formelumsatz bestimmt werden. Die Stufenhöhe ist zwischen 0,5—5 mg-% der Konzentration proportional. Die p_H-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials sinkt von 58 mV/p_H im stärker sauren Gebiet mit steigendem p_H auf 29 mV/p_H im neutralen Gebiet. Im alkalischen Milieu zerfällt die Sulfoniumverbindung spontan. Dehydro-Methionin bildet sich auch durch anodische Oxydation von Methionin an der Platinelektrode.

Dipl.-Chem. S. Mann, Hygienisches Institut der Universität Bonn

---

Über polarographische Untersuchungen von Dithio- und Diselen-dicarbonsäuren berichtet B. Nygård[1]. Diselendiglykolsäure und Selenglykolsäure bilden ein reversibles Redoxsystem. Selenglykolsäure ist aber nicht isolierbar. Die Reduktion der Se-Se-Brücke der Diselendiglykolsäure verläuft über eine Radikalspaltung dieser Brücke unter Bildung eines 1-wertigen Hg-Komplexes, der reversibel reduziert wird. Er ist auch durch Schütteln der Diselendiglykolsäure mit Hg erhältlich. Aus der p_H-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials ergibt sich die Dissoziationskonstante der SeH-Gruppe der nur in Lösung erhältlichen Selenglykolsäure zu $K_c = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ (SH in Thioglykolsäure hat $K_c = 2{,}95 \cdot 10^{-11}$).

Die Diselendiglykolsäure dient als Modellsubstanz für die S-S-Brückenstabilität in cyclischen 5,6- und 7-gliedrigen Dithiocarbonsäuren. 5-Ringe verhalten sich wie die Diselendiglykolsäure, während 6- und 7-Ringe den aliphatischen S-S-Verbindungen gleichen.

[1] Pharmacia Ltd., Uppsala. — [2] Vgl. Scand. chim. Acta, in Vorbereitung (1959).